

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 3

物质结构与性质

教师教学用书

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心 编著

人教版®

人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通高中课程标准实验教科书化学选修3 物质结构与性质教师教学用书/人民教育出版社,课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著. —2版. —北京:人民教育出版社,2007.2(2019.7重印)

ISBN 978-7-107-18812-1

I. ①普… II. ①人… ②课… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G633.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第034098号

普通高中课程标准实验教科书 化学 选修3 物质结构与性质 教师教学用书

出版发行 人民教育出版社

(北京市海淀区中关村南大街17号院1号楼 邮编:100081)

网 址 <http://www.pep.com.cn>

经 销 全国新华书店

印 刷 唐山市润丰印务有限公司

版 次 2007年2月第2版

印 次 2019年7月第25次印刷

开 本 890毫米×1240毫米 1/16

印 张 5.25

字 数 120千字

定 价 11.90元

版权所有·未经许可不得采用任何方式擅自复制或本产品任何部分·违者必究
如发现内容质量问题、印装质量问题,请与本社联系。电话:400-810-5788

说 明

本书根据教育部制订的《普通高中化学课程标准（实验）》和人民教育出版社、课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著的《普通高中课程标准实验教科书 物质结构与性质（选修3）》的内容和要求编写的，供使用该书的高中化学教师教学时参考。

全书按教科书的章节顺序编排，每章包括本章说明、教学建议和教学资源三个部分。

本章说明是按章编写的，包括教学目标、内容分析和课时建议。教学目标指出本章在知识与技能、过程与方法、情感态度与价值观等方面所要达到的目标要求；内容分析从地位和功能、内容的选择与呈现以及内容结构等方面对全章内容做出分析；课时建议则是建议本章的教学课时。

教学建议是分节编写的，包括教学设计、活动建议、问题交流和习题参考答案。教学设计对各节的内容特点、重点和难点、具体教学建议等作了较详细的分析，并提供了一些教学方案供参考。活动建议是对“科学探究”“实验”等学生活动提出具体的指导和建议。问题交流是对“学与问”“思考与交流”等栏目所涉及的有关问题给予解答或提示。习题参考答案则是对各节后的习题和每章的复习题给予解答或提示。

教学资源是按章编写的，主要编入一些与本章内容有关的教学资料、疑难问题解答，以及联系实际、新的科技信息和化学史等内容，以帮助教师更好地理解教科书，并在教学时参考。

由于时间仓促，本书的内容难免有不妥之处，希望广大教师和教学研究人员提出意见和建议，以便修订改进。

本书编写者：吴国庆、李俊、徐伟念、王建林、郑忠斌、胡晓萍、陈学英、王乾（按编写顺序）

本书审定者：冷燕平、王晶

责任编辑：李俊

责任绘图：李宏庆

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心

2009年3月

目 录



目 录

第一章 原子结构与性质 1

本章说明	1
教学建议	3
第一节 原子结构	3
第二节 原子结构与元素的性质	6
教学资源	10

第二章 分子结构与性质 23

本章说明	23
教学建议	25
第一节 共价键	25
第二节 分子的立体构型	28
第三节 分子的性质	34
教学资源	37

第三章 晶体结构与性质 53

本章说明	53
教学建议	55
第一节 晶体的常识	55
第二节 分子晶体与原子晶体	57
第三节 金属晶体	60
第四节 离子晶体	63
教学资源	65



第一章 原子结构与性质

本章说明

一、教学目标

1. 了解原子结构的构造原理，知道原子核外电子的能级分布，能用电子排布式表示常见元素（1~36号）原子核外电子的排布。
2. 了解能量最低原理，知道基态与激发态，知道原子核外电子在一定条件下会发生跃迁产生原子光谱。
3. 了解原子核外电子的运动状态，知道电子云和原子轨道。了解泡利原理和洪特规则。
4. 认识原子结构与元素周期系的关系，了解元素周期系的应用价值。
5. 能说出元素电离能、电负性的涵义，能应用元素的电离能说明元素的某些性质。
6. 从科学家探索物质构成奥秘的史实中体会科学探究的过程和方法，在抽象思维、理论分析的过程中逐步形成科学的价值观。

二、内容分析

1. 地位与功能

本章是在学生已有原子结构知识的基础上，进一步深入地研究原子的结构，从构造原理和能量最低原理介绍了原子的核外电子排布以及原子光谱等，并图文并茂地描述了电子云和原子轨道；在原子结构知识的基础上，介绍了元素周期系、元素周期表及元素周期律。总之，本章按照课程标准要求比较系统而深入地介绍了原子结构与元素的性质，为后续章节内容的学习奠定基础。尽管本章内容比较抽象，是学习难点，但作为本书的第一章，教科书从内容和形式上都比较注意激发和保持学生的学习兴趣，重视培养学生的科学素养，有利于增强学生学习化学的兴趣。

通过本章的学习，学生能够比较系统地掌握原子结构的知识，在原子水平上认识物质构成的规律，并能运用原子结构知识解释一些化学现象。

2. 内容的选择与呈现

根据课程标准对“物质结构与性质”模块的要求，本章依据本模块的“主题1 原子结构与元素的性质”的要求进行内容的选取，充分考虑了初中化学和《必修·化学2》中的原子结构知识的基础，注意知识的衔接与深化。

在第一节“原子结构”中，在学生已有知识的基础上，教科书不再重复建立原子结构的概念，而是直接建立核外电子的能层（即“电子层”）和能级（即“电子亚层”）的概念，给出每一能层有几个能级，每个能级最多可以容纳几个电子，教科书没有介绍原子核的组成；有了能层和能级的概念，直接给出构造原理，并根据构造原理进行核外电子排布；有了构造

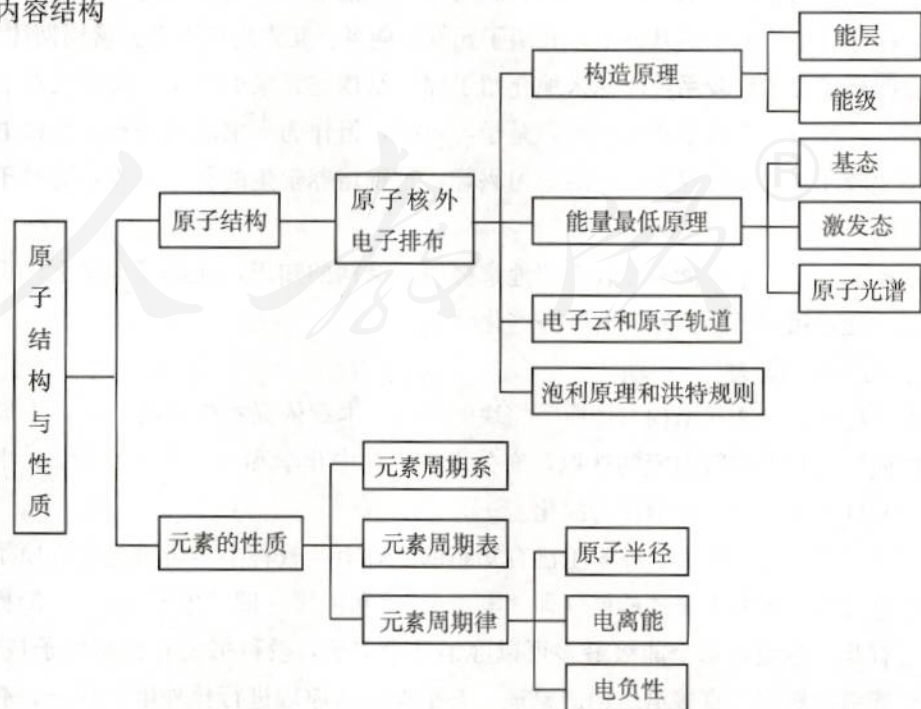
原理，又由构造原理引出了能量最低原理，并同时引出了基态和激发态的概念，以及原子光谱；由于在第二章介绍共价键时需要涉及电子云和原子轨道等概念，该节在描述原子核外电子的运动状态时介绍了这两个概念，有了原子轨道的概念，结合原子核外电子的电子排布图，介绍了泡利原理和洪特规则。本节内容在陈述方式上可以说是一种倒叙式，即直接给出知识而不加以理论上解释，如把构造原理看作是一个经验规律，直接给出了原子核外电子排布的次序。但随着学习的不断深入，前面直接给出的一些结论性的知识也不断地得到了解释。

在第二节“原子结构与元素的性质”中，首先由原子核外电子排布的变化规律引出元素周期系，接着介绍了元素周期表，由于学生对元素周期表的结构已有一定的了解，为了避免重复，教科书设计了一个“科学探究”，要求学生从更高的视角来进一步认识元素周期表的结构；元素周期律的内涵比较广泛，教科书重点讨论了原子半径、电离能和电负性的周期性变化，而对于学生已知同周期的主族元素的最高化合价和最低化合价、金属性和非金属性的周期性变化，教科书设计了一个“学与问”；在本节的最后设计了一个“科学探究”，结合元素周期表与元素的电负性简单介绍了对角线规则。本节在呈现方式上，充分体现了学生自主学习，设计了两个“科学探究”和三个“学与问”，以及两个“科学史话”；另外，教科书还使用了多样化的图表。

除学科知识外，本章内容的选取也注意了对学生进行科学方法、科学态度的教育，如“科学史话”中提供的素材，既有利于对学生进行科学方法、科学态度的教育，也有利于激发学生的学习兴趣。

关于章图和节背景图的说明：①本章章图由一幅主图、一幅组图和一小图组成，主图为扫描隧道电子显微镜的探测器正检测原子存储的信息；组图包含七幅小图，描述了人类认识原子结构的发展史；另一小图是在固体表面操纵原子写出的“原子”两字。②节背景图是用扫描隧道电子显微镜获得的铜原子的图像。

3. 内容结构





三、课时建议

第一节 原子结构

3 课时

第二节 原子结构与元素的性质

3 课时

复习与机动

2 课时

教学建议

第一节 原子结构

一、教学设计

本节从介绍原子的诞生(宇宙大爆炸)入手,在介绍能层、能级的概念后,直接给出构造原理并根据构造原理进行原子的核外电子排布;在原子的基态与激发态概念的基础上介绍电子的跃迁和光谱分析;根据电子云与原子轨道等概念,进一步介绍核外电子的运动状态,并介绍了泡利原理和洪特规则。本节内容比较抽象,教学过程中应注意培养学生的空间想象能力、分析推理能力及抽象概括能力。

教学重点:

1. 根据构造原理写出1~36号元素原子的电子排布式;
2. 核外电子的运动状态,电子云与原子轨道;
3. 泡利原理、洪特规则。

教学难点:

1. 电子云与原子轨道;
2. 基态、激发态与光谱。

具体教学建议:

1. 结合本章章图可以课前安排学生收集有关原子结构理论发展史的材料,课上组织交流讨论。通过活动使学生了解原子结构理论发展史中各种理论的要点和相关科学家的重要贡献,体会人类对原子结构的认识是一个逐步深入的过程,科学理论的发展是一个逐步完善的过程。在活动中使学生感悟科学家献身科学的精神和进行科学探索中所具有的科学态度。

2. 在介绍能层与能级时,可以通过思考“电子是怎样在核外空间排布的?”,引发学生对核外电子分层排布的复习。根据学生已有的核外电子分层排布的知识进一步明确核外电子是按照能量的不同分成不同的能层及能级。在理解能层与能级之间的关系时,可利用教科书中的形象比喻:“能层是楼层,能级是楼梯的阶级。”

3. 对于构造原理的教学,重点应放在应用上。构造原理给出了电子的排布次序,教学时要求学生应用构造原理写出原子的电子排布式,不要求学生深究构造原理示意图中能级次序的原因。

4. 对于电子云与原子轨道的教学,可以运用电脑模拟或制作原子轨道模型等手段帮助学生理解电子云与原子轨道的概念。

教学方案参考

【方案Ⅰ】问题探究学习能层、能级和构造原理

创设问题情景：从宇宙大爆炸、原子的诞生等素材引发学生探索原子奥秘的兴趣。

提出问题：组织学生交流课前收集的有关原子结构理论发展的历史资料，结合本章章图中人类认识原子结构理论发展的图示，形成对现代原子结构理论的初步认识，进而提出问题——核外电子是怎样排布的？

问题探究：(1) 学生根据已有的核外电子分层排布的知识，结合“学与问”的三个问题，阅读教科书，形成对能层、能级的认识；(2) 让学生带着问题去分析构造原理（教科书中的图1-2），探究其中的规律。

讨论与交流：根据上述问题学生发表自己的见解，并相互交流补充。

总结评价：引导学生总结核外电子排布所遵循的规律和方法。(1) 根据构造原理给出的电子排布次序，可以写出原子的电子排布式；(2) 对于处在不同能层的英文字母不同的能级，电子排布的先后次序为： $(n-2)f$ 、 $(n-1)d$ 、 ns 。

应用反馈：通过练习书写一些元素（如 N、Cl、K、Fe 等）原子的核外电子排布式，进一步掌握构造原理。

【方案Ⅱ】问题解决学习原子基态、激发态与光谱

创设问题情景：利用录像播放或计算机演示日常生活中的一些光现象，如霓虹灯光、激光、节日燃放的五彩缤纷的焰火等。

提出问题：这些光现象是怎样产生的？

问题探究：指导学生阅读教科书，引导学生从原子中电子能量变化的角度去认识光产生的原因。

问题解决：联系原子的电子排布所遵循的构造原理，理解原子基态、激发态与电子跃迁等概念，并利用这些概念解释光谱产生的原因。

应用反馈：举例说明光谱分析的应用，如科学家们通过太阳光谱的分析发现了稀有气体氦，化学研究中利用光谱分析检测一些物质的存在与含量，还可以让学生在课后查阅光谱分析方法及应用的有关资料以扩展他们的知识面。

【方案Ⅲ】问题探究学习电子云、原子轨道、泡利原理及洪特规则

提出问题：组织学生从质量、运动速度、运动范围等方面对比核外电子运动和宏观物体运动的区别，得出不能用描述宏观物体运动的方法来描述微观粒子运动的结论，并提出问题——如何描述电子在原子核外的运动？

问题探究：(1) 指导学生阅读教科书的相关内容，分析理解电子在原子核外空间出现的概率和概率密度。通过电脑动画演示电子云的形成过程和绘制电子云轮廓图的过程，用模型直观地展示电子云轮廓图的形状和取向。引导学生分析理解原子轨道的概念；(2) 根据教科书中“学与问”给出的原子的电子排布图，组织学生讨论电子在同一能级上和同一轨道中的排布规律。

讨论与交流：让学生发表自己的见解，并相互交流补充。

总结评价：引导学生总结核外电子排布时所遵循的规律。(1) 一个轨道上最多只能容纳 2 个电子且自旋状态相反即泡利原理；(2) 电子在同一能级上排布时，总是优先单独占据不



同的轨道而且自旋状态相同，即洪特规则。

应用反馈：通过练习一些元素（如 N、O、Mg、Si 等）原子的电子排布图，加深对泡利原理和洪特规则的理解。

二、问题交流

【学与问 1】

1. 原子核外电子的每一个能层最多可容纳的电子数为 $2n^2$ 。
2. 每个能层所具有的能级数等于能层的序数 (n)。
3. 英文字母相同的不同能级中所容纳的最多电子数相同。

【学与问 2】 1. A 2. A

【思考与交流】

1. Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ ，最外层有 7 个电子；

Kr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ，最外层有 8 个电子。

2. 符号 [Ne] 表示 Na 的内层电子排布与稀有气体元素 Ne 的核外电子排布相同。

O: $[\text{He}]2s^2 2p^4$ Si: $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ Fe: $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$

三、习题参考答案

1. A、D 2. D 3. B 4. C 5. D

6. C 是 Mg 的基态原子的电子排布式，而 A、B、D 都不是基态原子的电子排布。

7.

原子序数	电子排布式	电子层数	最外层电子数
9	F: $1s^2 2s^2 2p^5$	2	7
17	Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	3	7
35	Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$	4	7

8.

元素	电子排布式	电子排布图	最高 化合价	最低 化合价
Na	Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1s Na $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 3s $\uparrow$	+1	0
S	S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	1s S $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 3s $\uparrow\downarrow$ 3p $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	+6	-2

第二节 原子结构与元素的性质

一、教学设计

本节内容分为两部分：第一部分在复习原子结构及元素周期表相关知识的基础上，从原子核外电子排布的特点出发，结合元素周期表进一步探究元素在周期表中的位置与原子结构的关系。第二部分在复习元素的核外电子排布、元素的主要化合价、元素的金属性与非金属性周期性变化的基础上，进一步从原子半径、电离能以及电负性等方面探究元素性质的周期性变化规律。教学过程中应注意帮助学生根据元素原子核外电子排布特点，以及从原子半径、电离能及电负性等方面加深对元素周期律、元素周期表及元素“位—构—性”三者关系的理解。

教学重点：

1. 元素的原子结构与元素周期表结构的关系；
2. 电离能、电负性与元素性质的关系；
3. 原子半径、第一电离能、电负性的周期性变化。

教学难点：

1. 元素周期表的分区；
2. 电离能、电负性。

具体教学建议：

1. 可以以问题思考的形式复习原子结构、元素周期律和元素周期表的相关知识，引导学生从元素原子核外电子排布特征的角度进一步认识、理解原子结构与元素在周期表中位置的关系。

2. 对于电离能和电负性概念的教学，应突出电离能、电负性与元素性质间的关系。在了解电离能概念和概念要点的基础上，重点引导学生认识、理解元素电离能与元素性质间的关系。通过教科书中图 1-21 列举的 Li ~ Ne、Na ~ Ar 第一电离能数值，讨论元素的第一电离能与元素金属性、非金属性的关系。通过“学与问”表格中所列的 Na、Mg、Al 的逐级电离能的数据引导学生寻找其中的规律并分析：Na、Mg、Al 的电离能为什么会逐渐增大？Na、Mg、Al 的逐级电离能数据为什么会出现突变？这与它们的化合价有何关系？等等。从而加深学生对电离能与元素性质关系的理解。

电负性概念的教学，可以通过引导学生对教科书中图 1-23 所列元素的电负性数据与元素性质间规律的探究，使学生认识到：金属元素的电负性较小，非金属元素的电负性较大；元素的电负性越小，元素的金属性越强，元素的电负性越大，元素的非金属性越强，电负性的大小可以作为判断元素金属性和非金属性强弱的尺度。

3. 可利用数据、图表进行教学，如利用教科书中图 1-20 引导学生推出原子半径的变化规律：同一周期元素从左到右，原子半径逐渐减小；同一主族元素从上到下，原子半径逐渐增大。利用教科书中图 1-21 探索元素的第一电离能的变化规律。利用教科书中图 1-23 探究电负性周期性变化的规律：同一周期的元素的电负性从左到右逐渐增大；同一主族的元素的电负性从上到下逐渐减小。



教学方案参考

【方案 I】问题探究学习原子结构与元素周期表的关系

回忆复习：(1) 元素原子核外电子排布的周期性变化有什么特点？(2) 元素周期表的结构如何？(3) 元素的原子结构与元素在周期表中的位置有什么关系？

提出问题：元素原子的核外电子排布与元素周期表的关系是怎样的？进而引导学生进一步探究原子结构与元素周期表的关系。

讨论与思考：结合上述问题开展课堂讨论，复习相关的原子结构与元素周期表知识，引导学生从元素原子核外电子排布特征的角度进一步思考原子结构与元素在周期表中位置的关系。

问题探究与讨论：结合教科书中的“科学探究”引导学生进行问题探究，并在探究的基础上进一步讨论下列问题：(1) 为什么元素周期系中的周期不是单调的？试用构造原理加以解释；(2) 将元素周期表分成 s 区、p 区、d 区、f 区和 ds 区的依据是什么？(3) 元素周期表中的区与族存在着什么样的关系？

总结评价：在学生讨论交流的基础上，总结归纳出元素原子的外围电子排布的特征与元素周期表结构的关系；元素原子的核外电子排布与元素在周期表中的位置、元素性质三者间的关系。

【方案 II】问题解决学习原子半径、电离能和电负性周期性变化的规律

回忆复习：随着元素原子的核电荷数的递增，核外电子排布、化合价、金属性和非金属性等发生周期性的变化。

提出问题：元素的原子半径、电离能、电负性等随着元素原子的核电荷数的递增是否也呈现周期性变化？

问题解决：(1) 指导学生分析教科书中的图 1-20，找出主族元素原子半径在同一周期、同一主族中的变化规律，并分析发生这种变化的原因；(2) 指导学生阅读教科书相关内容，了解电离能的概念，理解“气态”“基态”“电中性”“失去一个电子”等要点。通过教科书中图 1-21 列举的 Li ~ Ne、Na ~ Ar 第一电离能数值，找出元素的第一电离能与元素金属性、非金属性的关系，以及元素第一电离能发生周期性变化的规律；(3) 根据教科书中的图 1-23，找出元素电负性发生周期性变化的规律，以及元素的电负性与元素性质间的关系。

讨论与交流：通过上述解决问题的学习活动后，组织学生参与课堂讨论与交流互补，得出规律或结论。

总结评价：在分析讨论的基础上，引导学生总结原子半径、第一电离能、电负性发生周期性变化的规律；总结利用数据和图表探索规律的思想方法。

二、活动建议

【科学探究 1】

1. 元素周期表共有 7 个周期，每个周期包括的元素种类分别为：第一周期 2 种；第二周期 8 种；第三周期 8 种；第四周期 18 种；第五周期 18 种；第六、七周期各为 32 种。每个周期开头第一个元素的最外层电子的排布通式为 ns^1 ，结尾元素的最外层电子的排布通式为 $ns^2 np^6$ 。因为第一周期元素只有一个 1s 能级，其结尾元素的电子排布式为 $1s^2$ ，跟其他周期的结尾元素的电子排布式不同。

2. 元素周期表共有 18 个纵列；每个纵列的价电子层的电子总数相等。

3. s 区有 2 个纵列，d 区有 8 个纵列，p 区有 6 个纵列；从元素的价电子层结构可以看出，s 区、d 区和 ds 区的元素在发生化学反应时容易失去最外层电子及倒数第二层的 d 电子，呈现金属性，所以 s 区、d 区和 ds 区的元素都是金属。

4. 元素周期表可分为主族、副族和 0 族；从教科书中图 1-16 可知，副族元素（包括 d 区和 ds 区的元素）介于 s 区元素（主要是金属元素）和 p 区（主要是非金属元素）之间，处于由金属元素向非金属元素过渡的区域，因此，把副族元素又称为过渡元素。

5. 这是由元素的价电子层结构和元素周期表中元素性质递变规律决定的，在元素周期表中，同周期元素从左到右非金属性逐渐增强，金属性逐渐减弱，同主族元素从上到下非金属性逐渐减弱，金属性逐渐增强，结果使元素周期表右上角三角区域内的元素主要呈现出非金属性。

6. 由于元素的金属性和非金属性之间并没有严格的界线，处于非金属三角区边缘的元素既能表现出一定的非金属性，又能表现出一定的金属性，因此，这些元素常被称为半金属或准金属。

【科学探究 2】

1. (略)

2. 锂和镁在过量的氧气中燃烧，不形成过氧化物，只生成氧化物；铍和铝的氢氧化物都是两性氢氧化物；硼和硅的含氧酸酸性的强度很接近，都是弱酸。教科书上几对处于对角的元素在性质上相似，可以粗略认为它们的电负性相近的缘故。

三、问题交流

【学与问 1】

同周期的主族元素从左到右，元素最高化合价和最低化合价逐渐升高；金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。

【学与问 2】

同周期主族元素从左到右，原子半径逐渐减小。其主要原因是由于核电荷数的增加使核对外层电子的引力增加而带来原子半径减小的趋势大于增加电子后电子间斥力增大带来原子半径增大的趋势。

同主族元素从上到下，原子半径逐渐增大。其主要原因是由于电子能层增加，电子间的斥力使原子的半径增大。

【学与问 3】

1. 第一电离能越小，越易失电子，金属的活泼性就越强。因此碱金属元素的第一电离能越小，金属的活泼性就越强。

2. 气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量叫做第一电离能（用 I_1 表示），从一价气态基态正离子中再失去一个电子所需消耗的能量叫做第二电离能（用 I_2 表示），依次类推，可得到 I_3 、 I_4 ……同一种元素的逐级电离能的大小关系： $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ 即一个原子的逐级电离能是逐渐增大的。这是因为随着电子的逐个失去，阳离子所带的正电荷数越来越大，再要失去一个电子需克服的电性引力也越来越大，消耗的能量也越来越多。



Na 的 I_1 比 I_2 小很多, 电离能差值很大, 说明失去第一个电子比失去第二电子容易得多, 所以 Na 容易失去一个电子形成 +1 价离子; Mg 的 I_1 和 I_2 相差不多, 而 I_2 比 I_3 小很多, 所以 Mg 容易失去两个电子形成 +2 价离子; Al 的 I_1 、 I_2 、 I_3 相差不多, 而 I_3 比 I_4 小很多, 所以 Al 容易失去三个电子形成 +3 价离子。

四、习题参考答案

1. 能层数 最外层电子数 最外层电子数 能层数
2. 碱金属 稀有气体
- 3.

原子序数	电子排布式	在周期表中的位置	是金属还是非金属	最高价氧化物的水化物化学式及酸碱性	气态氢化物的化学式
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	第三周期 VA 族	非金属	H_3PO_4 酸	PH_3
16		第三周期 VIA 族	非金属	H_2SO_4 酸	H_2S
7	$1s^2 2s^2 2p^3$		非金属	HNO_3 酸	NH_3

4. (1) 三 VIIA $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ Cl $HClO_4$
(2) 四 IIA $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ Ca $Ca(OH)_2$

5. 主族元素的核外电子排布最后填入的能级是 s 或 p, 而副族元素的核外电子排布最后填入的能级为 d 或 f; 主族元素的价电子层为最外层的 s、p 能级, 都不包含 d 能级, 而副族元素的价电子层除最外层的 s 能级外, 还包含次外层的 d 能级及倒数第三层的 f 能级。

6. 氢原子核外只有一个电子 ($1s^1$), 既可以失去这一个电子变成 +1 价, 又可以获得一个电子变成 -1 价, 与稀有气体 He 的核外电子排布相同。根据 H 的电子排布和化合价不难理解 H 在周期表中的位置既可以放在 IA, 又可以放在 VIIA。

7. 元素的金属性与非金属性随核电荷数递增呈现周期性变化, 在同一周期中, 从左到右元素的金属性递减非金属性递增。例如, 第三周期元素: 根据 Na、Mg、Al 与水的反应越来越困难, 以及 NaOH、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 碱性递减, 说明 Na、Mg、Al 的金属性逐渐减弱; 根据 Si、P、S、Cl 形成氢化物越来越容易, 且生成的氢化物稳定性依次增强, 以及 H_2SiO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 酸性递增, 说明 Si、P、S、Cl 的非金属性逐渐增强。

8. 金属元素越容易失电子, 对键合电子的吸引能力越小, 电负性越小, 其金属性越强; 非金属元素越容易得电子, 对键合电子的吸引能力越大, 电负性越大, 其非金属性越强; 故可以用电负性来度量金属性与非金属性的强弱。

9. 元素原子的最外层电子数随原子的核电荷数递增呈现周期性的变化, 由于原子的最外层电子数决定了元素的化合价, 所以元素的化合价就会随着原子的核电荷数递增呈现周期性变化。

- * 10. 第八周期总共应有 50 种元素。

* 11. (略)

复习题参考答案

1. A 2. A 3. A 4. B 5. D

6. (1) Ne Si Mg Cl

(2) Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$ Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(3) 三 IVA SiO_2 弱

7. CO_2 和 SO_2 。

8. X 在第二周期 VIA 族, Y 在第三周期 VIA 族; SO_2 和 SO_3 。

* 9. (略)

* 10. (略)

* 11. (略)

教学资源

1. 原子概念和原子结构模型的演变

人类对原子的认识史可以大致划分为 5 个阶段: (1) 古代原子论; (2) 道尔顿原子论; (3) 汤姆生原子模型和卢瑟福原子模型; (4) 波尔原子模型; (5) 原子结构 (核外电子运动) 的量子力学模型。

(1) 古代原子论

古希腊原子论有以下 5 个要点:

① 所有物体都是由原子构成的。原子极小, 看不到, 不能继续被分割成更小的组成部分。

② 原子之间是虚空。古希腊原子论者的“虚空”就是“真空”。

③ 原子完完全全是实实在在的固体。换句话说, 原子内部不再有虚空。

④ 原子是均一的, 或者说, 是没有内部结构的。

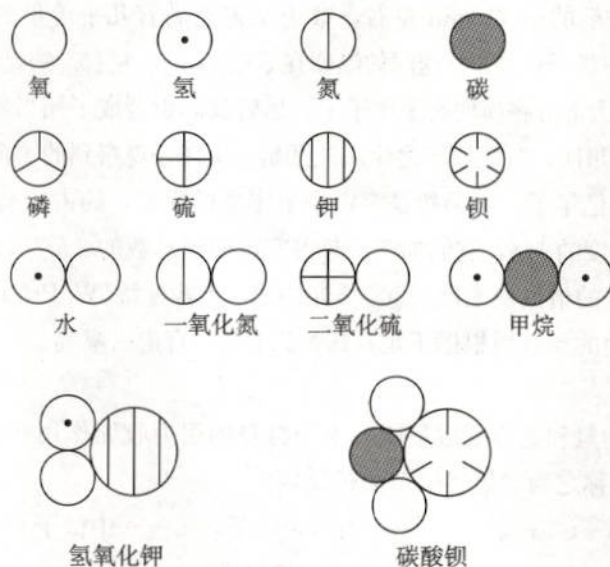
⑤ 原子是不同的。即大小不同, 形状不同, 重量 (质量) 不同。

(2) 道尔顿原子论

1805 年道尔顿明确地提出了他的原子论, 这个理论的要点有: 每一种元素有一种原子 (他称其为“简单原子”); 同种原子质量相同, 不同种原子质量不同; 原子不可再分; 一种原子不会转变为另一种原子; 化学反应只是改变了原子的结合方式, 使反应前的物质变成反应后的物质。道尔顿还创立了相对原子质量的概念, 认为相对原子质量是一种原子不同于另一种原子的本质特征。正是道尔顿的原子的概念明确地与化学元素挂起钩来, 道尔顿的原子论可称为“化学原子论”。道尔顿建立的化学原子论揭示了物质的组成和化学变化的本质, 确立了化学组成和变化的定量基础, 开创了化学的现代发展。图 1-1 是道尔顿用来表示原子的符号, 是最早的元素符号。

(3) 汤姆生原子模型和卢瑟福原子模型

1897 年汤姆生发现原子中存在电子以后, 于 1904 年提出了一种原子模型, 认为原子



(某些化合物的错误组成是由于错误的相对原子质量导致的)

图 1-1 道尔顿的(简单)原子和复合原子(分子)

是一个平均分布着正电荷的粒子,其中镶嵌着许多电子,中和了正电荷,从而形成了中性原子。

1911年卢瑟福在 α 粒子散射实验的基础上提出了“行星系式”原子模型:“在原子的中心有一个带正电荷的核,它的质量几乎等于原子的全部质量,电子在它的周围沿着不同的轨道运动,就像行星环绕太阳运转一样。电子在运转时产生的离心力和原子核对电子的吸引力达到平衡,因此电子能够与原子核保持一定的距离,正像行星和太阳保持一定的距离一样。原子越重,正电荷也就越大,电子数也越多。”

(4) 波尔原子模型

卢瑟福的原子带核模型中没有原子核外电子的结构。1913年,年轻的丹麦物理学家玻尔在总结当时最新的物理学发现(普朗克黑体辐射和量子概念、爱因斯坦光子论、卢瑟福原子带核模型等)的基础上建立了氢原子核外电子运动模型,解释了氢原子光谱,后人称为玻尔理论,该理论的主要内容包括“行星模型”“定态假设”“量子化条件”“跃迁规则”等内容。波尔原子模型认为:电子在原子核外空间的一定轨道上绕核做高速的圆周运动。

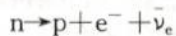
(5) 原子结构(核外电子运动)的量子力学模型

由于原子结构(核外电子运动)的量子学模型难度较大,在此不作专门讨论。

2. 原子的起源和演化

(1) 宇宙之初

现代宇宙学理论认为现今的宇宙起源于一次“大爆炸”。构成现今宇宙的所有物质在爆炸前聚集在一个密度极大、温度极高的原始核中。由于某种未明原因,宇宙的原始核发生了大爆炸,宇宙物质均匀地分布到整个宇宙空间。一开始,宇宙中只有中子,中子的半衰期是 678 ± 30 s。一个中子发生衰变将同时得到一个质子、一个电子和一个反中微子:



$$t_{1/2} = 11.3 \text{ min}$$

这就是说,大爆炸后的第 11 min 左右,整个宇宙充满着几乎等量的中子(n)、质子(p)和电子(e^-),还有反中微子($\bar{\nu}_e$)^①。这时的温度在 500×10^5 K 左右。约经历 10 个中子半衰期,即 2 h 后,宇宙中的绝大部分物质便是氢原子了,尽管其间也合成了相当数量的氦原子。其后,氢原子和氦原子凝集成星团,其他原子之生从此开始。由现今观察到的宇宙直径可以推算出来,宇宙的年龄至今约 140 亿年了。氢仍然是宇宙中最丰富的元素,约占所有原子总数的 88.6%,氦的丰度则约为氢的丰度的 1/8,它们加在一起占宇宙原子总数的 99.7% 以上。上述宇宙大爆炸理论描述的元素诞生的情景使人回想起,早在 1815 年普鲁特(W. Prout)就曾经预言过所有元素之母是氢,尽管他的预言因根据不足,100 多年来一直遭人嘲笑。

(2) 氢燃烧

宇宙大爆炸形成的氢和氦冷凝成星团,由于自身的引力收缩作用释放热能,温度稳步上升到约 10^7 K,引发了称之为“氢燃烧”的核反应:



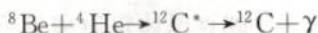
这三个反应的半衰期差别很大。以太阳为例,第一个反应的半衰期为 1.4×10^{10} a,第二个反应短得只有 0.6 s,第三个反应则为 10^6 a。于是总的结果是:



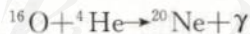
由于氢转变为氦的质量亏损,则会释放出巨大的能量。如果一个恒星的质量相当于太阳,每秒有 600×10^9 kg 的氢经燃烧转变为 595.5×10^9 kg 氦,则有亏损的 4.5×10^6 kg 质量转化为能量,以光和热的形式释放。

(3) 氦燃烧

氢燃烧使近 10% 的氢转变为氦时,若恒星的质量足够大,由于引力收缩,温度继续升高,发生“氦燃烧”得到 ^{12}C :



反应得到的 ^{12}C 导致诞生 ^{16}O 、 ^{20}Ne 、 ^{24}Mg 等原子的新的氦燃烧反应:



(4) 碳燃烧

由氦燃烧得到的足够大的红巨星的密度若达到 10^4 g/cm³,会发生如下的“碳燃烧”:



① 按照现代粒子物理学标准模型,物质由 12 种基本粒子构成,它们是:6 种夸克(下夸克、上夸克、奇异夸克、粲夸克、底夸克和顶夸克)和 6 种轻子(电子、电子中微子、 μ 子、 μ 中微子、 τ 子、 τ 中微子)。2000 年 7 月 21 日,在美国费米国家实验室工作的国际小组用 3 年时间从 600 多万个粒子的轨迹中鉴定出 4 个粒子是 τ 中微子,12 种基本粒子的存在已全部被实验证实。此外,还有一种存在暗物质的理论,但至今尚无任何实验证据证实暗物质的存在。



碳燃烧得到的元素的质量数为 20 左右, 但还有氢和氦生成, 为继续生成新元素成为可能。

(5) α 过程

质量大于 1.4 个太阳质量的红巨星在碳燃烧后再次收缩使温度上升到 10^9 K 左右, 引发了一个吸收 γ 射线而放出 α 粒子的核反应: $^{20}\text{Ne}(\gamma, \alpha)^{16}\text{O}$, 这是一个吸热反应 (括号前是反应物, 括号后是生成物, 括号里逗号前的是反应吸收的粒子, 逗号后是反应放出的粒子)。反应放出的氦核 (即 α 粒子) 熔入 ^{12}C 核产生更多的 ^{16}O , 熔入 ^{20}Ne 核产生更多的 ^{24}Mg , 熔入 ^{24}Mg 核产生 ^{28}Si , 熔入 ^{28}Si 产生 ^{32}S , 熔入 ^{32}S 核产生 ^{36}Ar , 最后, 反应停止再生成 ^{40}Ca 。这个过程称为 α 过程。在 α 过程中还发生其他核反应得到钛、钪等元素。发生 α 过程后, 红巨星演变成白矮星。

(6) e 过程

对于质量处于 1.4~3.5 个太阳质量的恒星, 氢燃烧的同时会发生氦燃烧, 发生猛烈的爆炸, 向星际喷发大量物质, 称为“超新星爆发”。几秒钟或几分钟之内温度升至 3×10^9 K 以上, 导致许多新的核反应, 产生从钛到铜各种原子, 其中 ^{56}Fe 的丰度最大。这个过程叫做 e 过程。

(7) 重元素的诞生

更重的原子的诞生被认为是在红巨星中发生“中子俘获”和“质子俘获”的结果。中子俘获不仅诞生了质量数 $A_r = 63 \sim 209$ 的核素, 还得到更多的质量数 $A_r = 23 \sim 46$ 的核素。质子俘获过程诞生了 36 种核素, 从最轻的 ^{74}Se 到最重的 ^{196}Hg 。寿命最长的重核素如 ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10} \text{ a}$)、 ^{238}U ($t_{1/2} = 4.5 \times 10^9 \text{ a}$) 和 ^{235}U ($t_{1/2} = 7.0 \times 10^8 \text{ a}$) 的半衰期很长, 钍的半衰期甚至与宇宙年龄 (约 $1.8 \times 10^{10} \text{ a}$) 相仿, 因此, 对于太阳系而言, 它们肯定诞生在太阳系之前, 因为太阳系的年龄为 $4.6 \times 10^9 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ a}$ 。

最后需要指出, 太阳的质量不大, 是一个年轻的恒星, 尚未发生氦燃烧, 不可能合成比氦重的原子, 因此, 太阳以及太阳系各星体, 包括地球的组成中的所有比氦重的原子都是在形成太阳系时从其他星体的喷发物质中俘获的。太阳中重元素的存在, 特别是碳和氮的存在却大大催化了太阳的氢燃烧。这种催化反应被称为 C—N 循环。

(8) 宇宙大爆炸理论的是非

有 3 个观察事实支撑了宇宙大爆炸理论。它们是: 整个宇宙的元素丰度、宇宙的背景辐射以及恒星光谱的红移现象。早在 1925—1928 年人们就用光谱技术得出了宇宙元素丰度。大爆炸理论很好地解释了元素丰度分布位于氢氦、碳氮氧、铁等处的峰值的存在。1965 年探测到, 整个星际空间的温度不是 0 K 而是 2.7 K, 相当于存在一个各向同性的黑体热辐射, 称为宇宙的背景辐射。大爆炸理论认为这是大爆炸的残余。早在 1842 年奥地利科学家多普勒 (C. J. Doppler 1803—1853) 就发现, 声波的波长会因物体的运动而发生改变, 这种现象被称为多普勒效应。观测发现, 发自星体的光的波长都长于地球上同一种元素的光谱数据, 称为“红移”。大爆炸理论用星体因大爆炸后的膨胀而背离我们运动来解释红移。迄今为止, 除了大爆炸理论, 尚没有另一种理论能够这样全面解释这 3 个基本观察事实。

大爆炸理论是不是宇宙起源的终极理论? 还有没有可能创造一种完全不同的理论来否定宇宙大爆炸理论, 正像达尔文进化论否定了神创论一样? 这还不能定论。还有, 即使认为宇宙大爆炸是客观事实, 至今人们仍难以就涉及宇宙年龄、宇宙大小和宇宙膨胀速度 3 个宇宙

学基本数据相关的所谓“哈勃常数”的取值达成一致意见，因为获得它的主要依据是来自远离地球的星体的光谱强度，而人们无法知道某一强度的光究竟是因为星体离地球的远近还是星体发光的强弱所致，也难以确切估计它达到地球之前被吸收了多少。我们相信，随着新事实的发现，如黑洞、暗物质或反物质、反引力等，在 21 世纪十分有可能产生一种新的宇宙学，当然也十分可能只是修正大爆炸理论。不过，即使大爆炸理论被推翻，我们在此讨论到的以及尚未涉及的诸多从氢燃烧开始的元素诞生理论似乎不会受到根本的影响。

(摘编自北京师范大学等编《无机化学(上册·第四版)》，高等教育出版社，2002 年)

3. 对构造原理的一些说明

(1) 能量最低原理

构造原理是元素随原子序数的递增，绝大多数原子的核外电子的排布规律。在教科书中，我们是用一张示意图来表述这个规律的。构造原理的提出是在量子力学建立以前，它是一个经验规律，是可以通过原子光谱确定的。在教科书中，只要求学生把这个原理作为一个事实知道这个原理，没有要求对它作任何解释。

首先应当指出，在许多其他教科书中，把对构造原理解释，如“能级交错”“屏蔽效应”“钻穿效应”等写在构造原理之前，把它们作为构造原理提出的依据。我们认为这种观念是值得商榷的，并认为“能级交错”“屏蔽效应”“钻穿效应”等，只是对构造原理解释而已，构造原理并不是这些解释的逻辑结果。

其次应该指出，多电子原子的电子排布，是以一系列假设和近似为基础的，如当描述该体系的一个电子时，不描述其他电子，而将其他电子对该电子的排斥集中到原子核上，得到所谓“单电子函数”，或称“独立子”，这种近似称为中心力场近似。只有作这种近似，才使描述多电子原子体系中的电子成为可能，才可借用氢原子核外电子的运动状态，即 $1s, 2s, 2p, \dots$ 来描述它们；这时，电子的能量被称为“轨道能”，而每一个电子的轨道能多大，不仅跟原子核电荷多少有关，而且还与核外存在几个电子以及这些电子处于什么状态 ($1s, 2s, 2p, \dots$) 有关。例如，Fe 和 Fe^{2+} ，核电荷数都是 26，然而，对于核外有 26 个电子的 Fe，按 $[Ar]3d^6 4s^2$ 排布得到的轨道能的总和小于按 $[Ar]3d^8$ 排布的轨道能总和，因而基态 Fe 的电子排布是前者而不是后者；而对于核外只有 24 个电子的 Fe^{2+} ，按 $[Ar]3d^6$ 排布的轨道能总和比按 $[Ar]3d^4 4s^2$ 排布的轨道能总和小，因而基态 Fe^{2+} 的电子排布是前者而不是后者。换句话说， $4s$ 轨道和 $3d$ 轨道的能量哪个低，不是一成不变的，而是与核电荷数、电子数、电子所处的状态 3 个因素相关的，是动态可变的。因此，在教科书中，能量最低原理的表述是“整个原子处于能量最低的状态”，而不是说电子填充到能量最低的轨道中去。

(2) 能级交错

在以上讨论中，我们并没有提到“能级交错”。其实，对于多电子原子，本来就只有轨道能而无所谓“能层”，说“能层”只是跟氢原子对比的形象化说法所作的近似，因而鲍林(L. Pauling)称其为“近似能级”(即能层)。在只有 1 个电子的氢原子中，主量子数相同的各能级中的电子的能量是相同的，如 $4s, 4p, 4d, 4f$ 的能量是相等的，然而在多电子原子中，由于处于不同能级的电子受到其他电子的相互作用(排斥力不同)，导致同一能层不同能级的电子的能量不同，即对于多电子原子来说，由于原子中各电子之间的相互作用，当电子处在不同状态时，其能量不仅与主量子数 n 有关，而且还与角量子数 l 有关。例如，在主量



子数 n 相同时, l 的数值越大, 其电子的能量越高。也就是说在同一能层中, s 电子的能量低于 p 电子, p 电子低于 d 电子, d 电子低于 f 电子的能量:

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

l 取值: 0 1 2 3

这是由元素的精细光谱实验得到的结果, 一般地说, 电子的能量完全取决于主量子数 n 和角量子数 l , 如果 n 、 l 的数值相同, 则电子的能量就相同, 由不同的 n 和 l 组成的各分层, 如 $2s$, $3p$, $4d$ ……其能量必然不同, 从能量的角度看, 这些分层也常称为能级。

鲍林根据光谱实验的结果, 提出了多电子原子中原子轨道的近似能级图。应当指出的是, 鲍林近似能级图中的能级顺序只是指价电子层中填入电子时各能级能量的相对高低, 正如前面已经指出的, 当电子填入原子轨道后, 电子的能量会发生变化, 各电子的轨道能不再符合鲍林的近似能级图顺序。

对于 n 和 l 值都不同的原子轨道的能级能量高低, 我国化学家徐光宪归纳出这样的规律, 即用该轨道的 $(n+0.7l)$ 值来判断, $(n+0.7l)$ 值越小, 能级的能量越低。如 $4s$ 和 $3d$ 两个能级, 它们的 $(n+0.7l)$ 值分别为 $(4+0.7\times 0)=4.0$ 和 $(3+0.7\times 2)=4.4$, 因此 $E_{4s} < E_{3d}$, 这种现象称为能级交错。

(3) 屏蔽效应

在多电子原子中, 一个电子不仅受到原子核的引力, 还要受到其他电子的排斥力。如锂原子核带有三个正电荷, 核外有三个电子, 第一层有两个电子, 第二层有一个电子, 对于第二层的这一个电子来说, 除了受核对它的吸引力以外, 还受到第一层两个电子对它的排斥力的作用, 这种排斥力实际上相当于减弱了原子核对外层电子的吸引力, 相当于使核的有效电荷数减少。我们把由于其他电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷, 使有效核电荷降低, 削弱了核电荷对该电子的吸引, 这种作用称为屏蔽作用或屏蔽效应。

屏蔽效应与原子内电子的多少和电子所处的轨道有关, 内层电子对外层电子的屏蔽作用较大, 电子越靠近原子核, 它对外层电子屏蔽作用越大, 同层电子屏蔽作用较小, 外层电子对内层电子几乎没有屏蔽作用。

(4) 钻穿效应

由电子云径向分布图可以看出, n 值较大的电子在离核较远的区域出现的概率大, 但在离核较近的区域也有概率较小的峰出现, 这种外层电子钻到内层空间而靠近原子核的现象称为钻穿效应。钻穿效应主要表现在钻入内层的小峰上, 峰的数目越多, 钻穿效应越大。电子的钻穿效应和屏蔽效应是相互联系的, 某电子的钻穿效应越强, 其被屏蔽的可能性就越小。钻穿效应可以用来解释能级交错现象。

4. 有关电子云的一些问答

(1) 电子云图中的小点的总数可多可少吗?

电子云图中的小点的总数是可多可少的。这要看你“记录”的电子在核外空间出现的次数。通俗地讲, 每个小点相当于一次记录。如果电子云图里有 500 个小点, 就相当于记录了 500 次; 如果有 10 000 个点, 就相当于记录了 10 000 次。记录的次数越多, 小点就越多。

(2) 如何制作电子云图?

用计算机程序可以制作电子云图。如果在上课时能够直接上网, 可打开如下网站:

http://www.phy.davidson.edu/StuHome/cabell_f/Density.html, 在该网页的电子概率密度 applet 程序上直接输入主量子数(n)、角量子数(l)和磁量子数(m), 可快速地得到不同状态的电子云的图像。该程序得到的图像还分为单色(实为 Ψ^2 即 ρ 的图像)和彩色(实为 Ψ 的图像), 该网站还有径向函数的曲线可供教师参考(建议不要在教学中讨论)。

(3) 为什么说电子云图是电子的概率密度分布图而不是概率分布图?

首先, 我们需要理解概率的概念。无论电子云图里有多少个点, 我们都必须设定这张图的总概率 $P=1$ (即 100%)。如图 1-2 中共有 500 个点, 在图的左上角的方框内有 18 个点, 我们就可以说, 在这个长方形区域里找到电子的概率为 $P=18/500=0.036$; 同样, 在图的左上角的椭球形区域内找到电子的概率为 $P=5/500=0.01$ 。

其次, 我们来讨论概率密度。概率密度等于概率除以体积, 用希腊小写字母 ρ (读音 “ru”) 为符号, 概率与概率密度的关系式是: $\rho=P/V$ 。设图中的某体积为 V 的区域 (就说是左上角的椭球内吧) 的概率密度为 $\rho=P/V$ 。如果我们再设这个椭球区域里小点的分布是完全均匀的, 接着我们仅考察半个椭球的概率密度, 我们得到它的概率密度为 $\rho=(P/2)/(V/2)$, 结果仍为 P/V ! 如果我们取这个椭球里更小的区域, 假设在这个区域里电子的概率分布 (即小点的分布) 仍是均匀的, 结果概率密度还等于 $\rho=P/V$! 把所取的区域划定得更小, 等于小点的体积 (只要这个体积不等于零就行), 这个微小的区域内的概率密度仍等于 $\rho=P/V$! 由此可见, 电子云图中的每个点都代表了电子在一个微小区域里出现的概率密度, 而电子云图给出了这些小点在空间里的分布, 小点越密处, 电子的概率密度越大, 因此, 电子云图是电子的概率密度分布图!

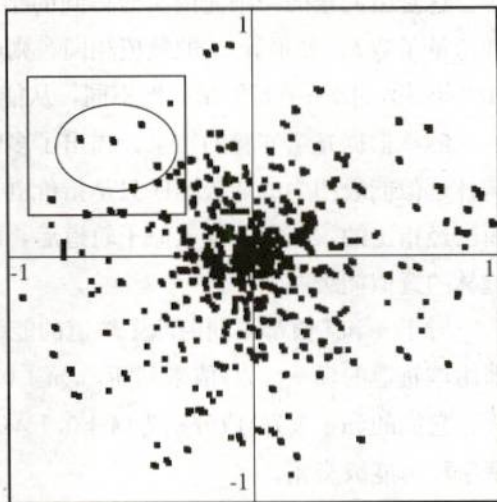


图 1-2 概率与概率密度

5. 长式周期表中主副族的划分

近年来, 长式周期表为许多国家所采用。但是在这种周期表中关于主族和副族的划分方法, 曾引起过争议。1923 年, 戴明 (Deming) 把包含典型元素的族定为主族, 在族序数后标以符号 A, 把过渡元素的各族定为副族, 在族序数后标以符号 B。我国基本上采用 Deming 的划分法, 只是把稀有气体定为 0 族, 而且对它和第 VIII 族均不划分主、副族, 不标 A、B 符号。另一种划分法是把碱金属、碱土金属和除铜族、锌族外的过渡元素均定为主族, 标以符号 A, 把铜族、锌族以及其后的各族均定为副族, 标以符号 B。1970 年国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 建议采用这种划分法。由于在长式周期表中主、副族的划分方式不一致, 在学术界引起了混乱。因此, 在 1989 年国际纯粹和应用化学联合会建议不再划分主、副族, 把长式周期表的各族自左至右统一编号为 1~18 列。现在许多国家已经采用了这种表述形式。长式周期表主副族元素划分方式的演变见表 1-1。

在长式周期表中氢的位置也有一个演变过程。从前把氢放在长式周期表的上中部, 以两条线分别跟碱金属和卤素相连, 表示氢既跟碱金属相似, 又跟卤素相似。另一些周期表把氢



放在碱金属或者卤素的顶部，个别的还在碱金属和卤素的顶部都标上氢。1989年，国际纯粹和应用化学联合会推荐的18列周期表中，把氢列在碱金属的顶部，这跟近年来研究金属氢取得进展及制得 Na^- （相当于 H^- ）化合物、发现锂键（相当于氢键）等有关。

表 1-1 长式周期表主副族划分方式的演变

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	IUPAC 1989
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	Deming 1923
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	中国
I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IUPAC 1970
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	

6. 元素周期系的远景

元素的存在，是与原子结构的稳定性，特别是与原子核的稳定性有关。人们发现，原子序数大于83（铋之后）的元素，都是放射性元素，而原子序数在92之后（超铀元素）的元素，全部是用人工方法合成的元素（Np、Pu在自然界中也有，但含量极微）。目前已公认了112号元素的合成方法。人们要问：新的人工合成的元素究竟还可以合成多少种？

物理学家根据原子核结构理论计算，认为周期系最后可能出现的是原子序数为175的元素。人工合成的元素，将会完成第七周期（零族元素的原子序数应为118），并进入第八周期，甚至第九周期。在未来的第八、九周期中，原子中的电子依次填充新的能级——5g能级和6g能级。依照已有的规律，可以推知g能级最多能容纳18个电子。

能级：	s	p	d	f	g
电子数：	2	6	10	14	18

由此可以预见，第八、九周期都将有50种元素，是超长周期。在这两个周期里，将有“超铜系”和“新超铜系”的5g~6f和6g~7f内过渡系（各为32种元素）。

7. 不同历史阶段的元素周期表

(1) 拉瓦锡在1778年出版的《化学大纲》中，对33种化学元素的分类

- ① 气体元素：氧、氮、氢、光、热；
- ② 金属元素：银、锡、铜、砷、锑、铋、镍、金、钴、铁、钼、钨、锰、铂、铅、锌、汞；
- ③ 非金属元素：硫、磷、碳、盐酸基、氟酸基、硼酸基；
- ④ 能成盐的土质元素：石灰、镁土、钡土、铝土、硅土。

由于拉瓦锡（A. L. Lavoisier）受时代的限制，把一些不是元素的东西都当成元素；同时又把元素分为“土质元素”，这显然含有亚里士多德（Aristotle）水、火、土、气“四素说”的思想痕迹。

(2) 1829年, 德国化学家德贝莱纳 (Döberiner) 的“三元素组”

①锂、钠、钾; ②钙、锶、钡; ③氯、溴、碘; ④硫、硒、碲; ⑤磷、砷、锑。

(3) 门捷列夫 (Д. И. Менделеев) 的第一个元素周期表 (1869年)

			Ti=50	Zr=90	? =180
			V=51	Nb=94	Ta=182
			Cr=52	Mo=96	W=186
			Mn=55	Rh=104.4	Pt=197.4.4
			Fe=56	Ru=104.4	Ir=198
			Ni=Co=59	Pd=106.6	Os=199
			Cu=63.4	Ag=108	Hg=200
H=1			Zn=65.2	Cd=112	
	Be=9.4	Mg=24	? =68	Ur=116	Au=197?
	B=11	Al=27.4	? =70	Sn=118	
	C=12	Si=28	As=75	Sb=122	Bi=210?
	N=14	P=31	Se=79.4	Te=128?	
	O=16	S=32	Br=80	I=127	
	F=19	Cl=35.5	Rb=85.4	Cs=133	Tl=204
Li=7	Na=23	K=39	Sr=87.6	Ba=137	Pb=207
		Ca=40	? =45	Ce=92	
		? Er=56	La=94		
		? Yt=66	Di=95		
		? In=75	Th=118?		

(4) 德国化学家迈尔的化学元素周期系 (1869年10月作, 1870年发表)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B=11.0 C=11.97	Al=27.3 Si=28	—	—	—	? In=113.4 Sn=117.8	—	Tl=202.7 Pb=206.4
	N=14.01	P=30.9	Ti=48	As=74.9	Zr=89.7	Sb=112.1		Bi=207.5
	O=15.96	S=31.98	V=51.2	Se=78	Nb=93.7	Te=128?	Ta=182.2	—
	F=19.1	Cl=35.38	Cr=52.4	Br=79.75	Mo=95.6		W=183.5 J=183.5	—
			Mn=54.8		Ru=103.5		Os=198?	
			Fe=55.9		Rb=104.1		Ir=196.7	
			Co=Ni=58.6		Pd=106.2		Pt=196.7	
Li=7.01	Na=22.99	K=39.04	Cu=63.3	Rb=85.2	Ag=107.66	Cs=132.7	Au=196.2	
? Be=9.3	Mg=23.9	Ca=39.9	Zn=64.9	Sr=87.0	Cd=111.6	Ba=136.8	Hg=198.8	

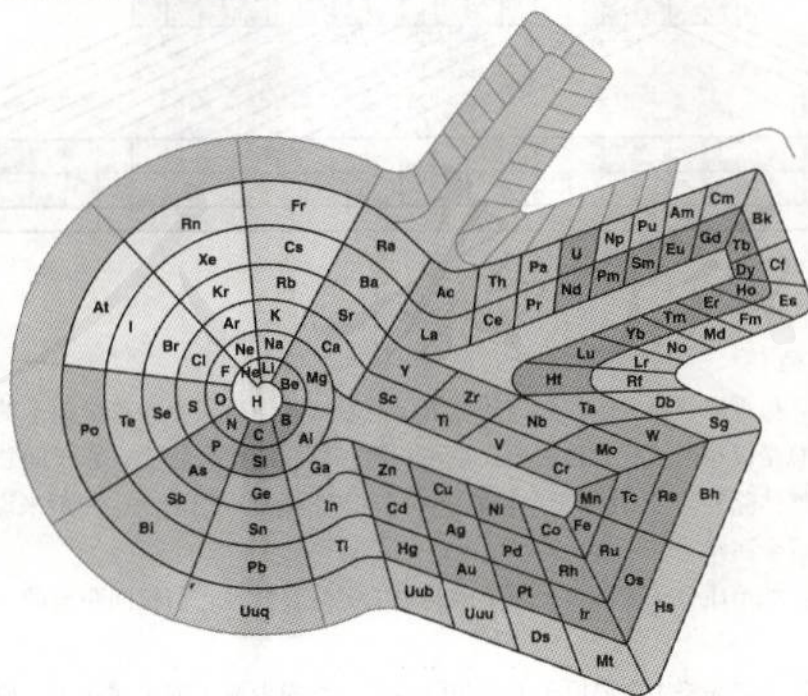


(5) 门捷列夫化学元素周期表 (1871 年 12 月)

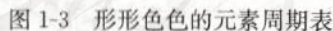
最高氢化物 最高氧化物	I 族 R_2O	II 族 RO	III 族 (RH_3 ?) R_2O_3	IV 族 RH_4 RO_2	V 族 RH_3 R_2O_3	VI 族 RH_2 RO_3 或 R_2O_6	VII 族 RH R_2O_7	VIII 族 RO_4 或 R_2O_8
	H=1	—	—	—	—	—	—	—
典型元素	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=11	O=16	F=19	
第一周期 { 1 类 2 类	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
	K=39	Ca=40	—=44	li=50?	B=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
第二周期 { 3 类 4 类	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
	Rb=85	Sr=87	(?Yt=88?)	Zr=90	Nb=94	Mb=96	—=100	Ru=104 Rh=104 Pd=104 Ag=108
第三周期 { 5 类 6 类	(Ag=108)	Cd=112	In=114	Sn=118	Sb=122	Te=128?	I=127	
	Cs=133	Ba=137	—=137	Ge=138	—	—	—	
第四周期 { 7 类 8 类	()	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	Ta=182	W=184	—	Os=199? Ir=198? Pt=197 Au=197
第五周期 { 9 类 10 类	(Au=197)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
	—	—	—	Th=232	—	Ur=240	—	

(资料 7 由山西省实验中学杨瑞光、骆小三、耿录莲提供)

8. 形形色色的元素周期表



(a)



金属半径：金属晶格中金属原子的核间距离的一半叫做原子的金属半径。原子的金属半



径一般比它的单键共价半径大 10%~15%。

范氏(范德华)半径:非金属元素还有另一种半径,叫范氏半径。如图 1-4 所示,表示了氯原子的共价半径和范氏半径。

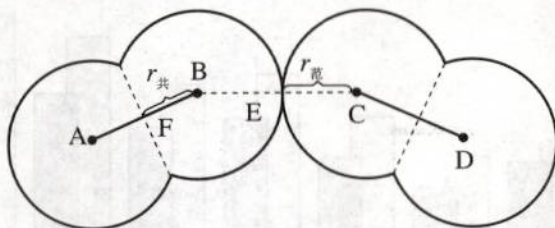


图 1-4 氯原子的共价半径与范氏半径

对非金属元素, $r_{\text{范}} > r_{\text{共}}$, 从图 1-4 可以清楚地看出这一关系。图 1-4 表示出 2 个 Cl_2 , 在同一个 Cl_2 里, 2 个 Cl 核间距的一半 BF 是共价半径 ($r_{\text{共}}$); 在不同的 2 个 Cl_2 间, 2 个 Cl 的核间距的一半 CE 是范氏半径 ($r_{\text{范}}$)。显而易见, $r_{\text{范}} > r_{\text{共}}$ 。

稀有气体在极低的温度下形成单原子分子的分子晶体。在这种晶体里, 2 个原子核的核间距的一半, 就是稀有气体原子的范氏半径。表 1-2 列出了非金属元素和稀有气体的范氏半径。

表 1-2 非金属元素和稀有气体的范氏半径 ($r_{\text{范}}/\text{nm}$)

H 0.12						He	0.122
N	0.15	O	0.140	F	0.135	Ne	0.160
P	0.19	S	0.185	Cl	0.180	Ar	0.191
As	0.20	Se	0.200	Br	0.195	Kr	0.198
Sb	0.22	Te	0.220	I	0.215	Xe	0.218

从表 1-2 可以看出, $r_{\text{范}}$ 也有一定的规律性。在同一周期中, 从左到右逐渐减小; 在同一族中, 从上到下逐渐增大。

在一般的资料里, 金属元素有金属半径和共价半径的数据, 非金属元素则有共价半径和范氏半径的数据, 稀有气体只有范氏半径的数据。

10. 同周期和同族元素的第一电离能

(1) 同周期元素

表 1-3 是二、三周期部分元素的核外电子排布式和第一电离能, 图 1-5 是第二周期和第三周期元素的第一电离能。

表 1-3 第二、三周期部分元素的核外电子排布式和第一电离能

元素	核外电子排布式	第一电离能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Be	$1s^2 2s^2$	900
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	799
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	736
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	577
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	1 400
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	1 310

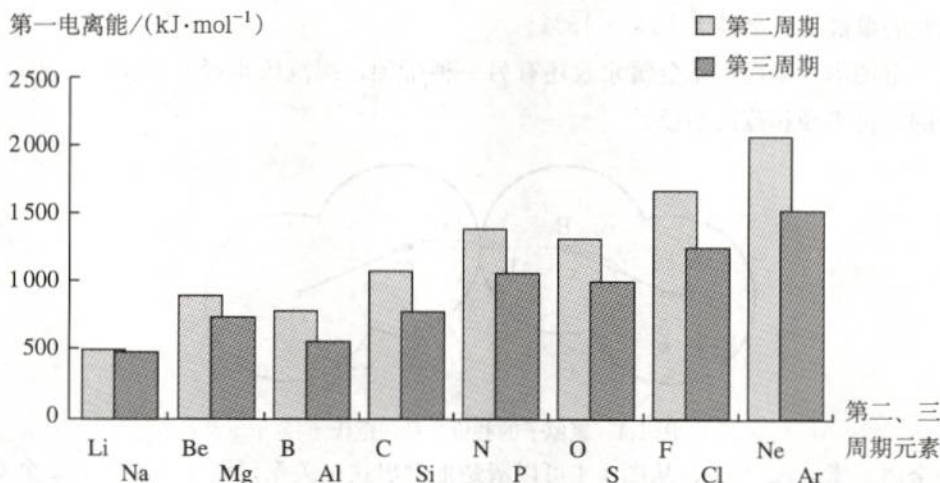


图 1-5 第二、三周期元素的第一电离能

①同周期元素的第一电离能，从左到右递变的总趋势是依次增大，原因是核电荷数增多，而能层数不变，核电荷对核外电子的吸引力增大；

②为什么 B 的第一电离能反而比 Be 小？原因是 B 失去的电子是 2p 电子，2p 电子的轨道能比 2s 电子的轨道能高；同理，Al 的第一电离能比 Mg 的第一电离能小；

③氧的第一电离能为什么反而比氮的第一电离能小？原因是氧的第一电离能是失去已经成对的 2p 电子所需能量，成对电子的相互排斥的能量比核电荷增加吸引 2p 电子的能量还大，导致氧的第一电离能反比氮的第一电离能低；同理，硫的第一电离能反而小于磷的第一电离能。

(2) 同族元素

图 1-6 是碱金属元素的第一电离能。

一般来说，同主族元素的第一电离能，从上到下递变的总趋势是依次降低，原因是核外电子的层数增加而且原子半径递增，核电荷对最外层电子的吸引力降低。

应当注意的是，副族元素的第一电离能从上到下变化趋势与主族不相同，大多是从上到下第一电离能反而增加，原因是虽然核外电子层数增加但原子半径增加却不显著甚至减小，导致核电荷对最外层电子的吸引力增加。

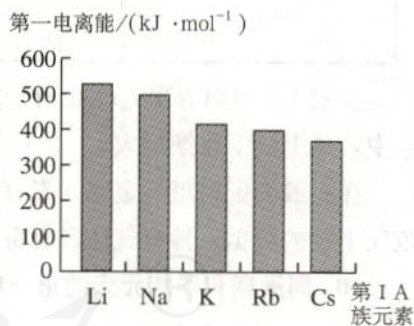


图 1-6 第 I A 族元素的第一电离能



第二章

分子结构与性质

本章说明

一、教学目标

1. 知道共价键的主要类型 σ 键和 π 键，能用键参数——键能、键长、键角等说明简单分子的某些性质；能举例说明“等电子原理”的含义及应用。
2. 认识共价分子结构的多样性和复杂性，能根据价层电子对互斥理论和杂化轨道理论判断简单分子或离子的构型；能说明简单配合物的成键情况。
3. 了解极性共价键和非极性共价键、极性分子和非极性分子；能举例说明化学键和分子间作用力的区别、分子间作用力对物质性质的影响、氢键对物质性质的影响，以及了解“手性分子”在生命科学等方面的应用。
4. 知道“相似相溶”规则的实际应用和运用分子结构的知识解释无机含氧酸分子的酸性。
5. 在分子水平上进一步形成有关物质结构的基本观念，能从物质结构决定性质的视角解释分子的某些性质，并预测物质的有关性质，体验科学的魅力，进一步形成科学的价值观。

二、内容分析

1. 地位与功能

本章比较系统地介绍了分子的结构和性质，内容比较丰富。首先，在第一章有关电子云和原子轨道等概念的基础上，介绍了共价键的主要类型 σ 键和 π 键，以及键参数——键能、键长、键角；接着，在共价键概念的基础上，介绍了分子的立体结构，并根据价层电子对互斥理论和杂化轨道理论对简单共价分子结构的多样性和复杂性进行了解释；最后，介绍了极性分子和非极性分子、分子间作用力、氢键等概念，以及它们对物质性质的影响，并从分子结构的角度说明了“相似相溶”规则、无机含氧酸分子的酸性等。

通过本章的学习，学生能够在分子水平上，从分子结构的视角认识物质的性质，进一步形成有关物质结构的基本观念；学生的学习兴趣能得到有效保持，学生的科学素养能得到进一步提高。

2. 内容的选择与呈现

根据课程标准对“物质结构与性质”模块的要求，本章依据“主题2 化学键与物质的性质”内容标准中的第3、4、5、6条，以及“主题3 分子间作用力与物质的性质”内容标准中的第1、2、3条的要求选取内容，同时注意与第一章知识的衔接。

《必修·化学2》已介绍了共价键的概念，并用电子式的方式描述了原子间形成共价键的过程。本章第一节“共价键”是在《必修·化学2》中已有知识的基础上，运用第一章学过的电子云和原子

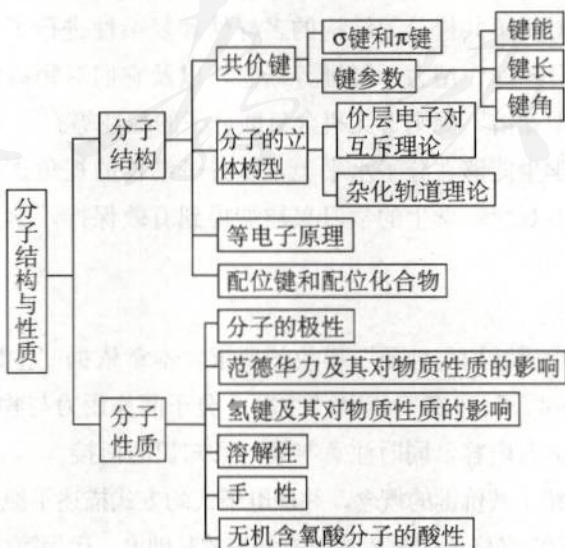
轨道的概念来进一步认识和理解共价键，通过电子云轮廓图的方式，很形象生动地引出了共价键的主要类型 σ 键和 π 键，以及它们的差别，并用一个“科学探究”让学生自主地进一步认识 σ 键和 π 键。在共价键概念的基础上，接着介绍键参数——键能、键长、键角，并描述了这些参数对分子性质的影响，很简洁地用表格形式列出了某些共价键的键能和键长，通过“思考与交流”中的具体问题让学生解释键参数对分子性质的影响。在已知 N_2 的结构与性质的基础上，根据CO和 N_2 都有10个价电子，它们是等电子体，再比较CO和 N_2 的某些性质，引出了等电子原理的概念；教科书中提到了等电子体“具有相似的化学结构”，但只知道 N_2 的结构，没有介绍CO的结构，这是由于CO中的三重键与 N_2 的不同，相对复杂而不作介绍。

在第二节“分子的立体构型”中，首先按分子中所含的原子数直接给出了三原子、四原子和五原子分子的立体构型，并配有立体模型图。为什么这些分子具有如此的立体构型呢？教科书在本节安排了“价层电子对互斥理论”和“杂化轨道理论”来判断简单分子或离子的立体构型；在介绍这两个理论时，要求比较低，文字叙述比较简洁并配有图示，还设计了“思考与交流”让学生自主去理解和运用这两个理论。最后，根据课程标准的要求，把简单配合物的成键情况也安排在本节介绍。

在第三节“分子的性质”中，共介绍了六个问题，即分子的极性、分子间作用力及其对物质性质的影响、氢键及其对物质性质的影响、溶解性、手性和无机含氧酸分子的酸性。除分子的手性外，对其他五个问题进行的阐述都运用了前面的已知知识，如根据共价键的概念，介绍了键的极性和分子的极性；根据化学键、分子的极性等概念介绍了范德华力的特点及其对物质性质的影响；根据电负性的概念介绍了氢键的特点及其对物质性质的影响；根据极性分子与非极性分子的概念介绍了“相似相溶”规则；根据分子中电子的偏移解释了无机含氧酸分子的酸性强弱；等等。对于手性，教科书通过图示简单介绍了手性分子的概念，以及手性分子在生命科学和生产手性药物方面的应用。

关于章图和节背景图的说明：①本章章图由一幅主图和三幅小图组成，主图为合成ATP分子的模拟图；三幅小图分别是一个复杂分子的结构模型图；一对手性分子（反应停）；雪、冰、水和北极熊。②节背景图是 B_{12} 分子模型图。

3. 内容结构





三、课时建议

第一节	共价键	2 课时
第二节	分子的立体构型	3 课时
第三节	分子的性质	3 课时
复习与机动		2 课时

教学建议

第一节 共价键

一、教学设计

在《必修·化学2》中学习了化学键的初步知识，知道了离子键和共价键的形成过程。本节将在电子云和原子轨道等概念基础上继续学习共价键的知识，包括共价键的主要类型 σ 键和 π 键，以及键能、键长、键角等知识。教学时要注意运用图片引导学生形象思维，理解 σ 键和 π 键的特征；充分利用数据和具体例子帮助学生理解键能、键长、键角等与简单分子的某些性质的关系。

教学重点：

1. σ 键和 π 键的特征和性质；
2. 用键能、键长、键角等说明简单分子的某些性质。

教学难点：

1. σ 键和 π 键的特征；
2. 键角。

具体教学建议：

1. 可以通过制作原子轨道模型的方式来帮助学生理解 σ 键和 π 键的特征。
2. 可以引导学生充分利用表2-1和表2-2，从定量的角度理解键能、键长与分子性质的关系。
3. 键角是本节的一个难点，可以介绍一些学生比较熟悉的分子的键角，如 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、 NH_3 等，并引出共价键具有方向性。介绍键角时不要求对具体角度做解释，留待下一节继续学习。
4. 关于等电子原理，只需以教科书上的 CO 和 N_2 为例，简单介绍等电子原理的概念即可。还可例举 CH_4 和 NH_4^+ ，但不要做太多的扩展。

教学方案参考

【方案I】制作模型学习 σ 键和 π 键

创设问题情景：(1) 复习以 NaCl 为代表的离子键的形成过程；(2) 复习共价键的概念。

提出问题：(1) 两个 H 在形成 H_2 时，原子轨道如何重叠？(2) 在 HCl 、 Cl_2 中，原子轨道如何重叠？

制作模型：学生以小组合作学习的形式，利用泡沫塑料、彩泥、牙签等材料制作 s 轨道和 p 轨道的模型。根据制作的模型，以 H_2 、 HCl 、 Cl_2 为例，研究它们在形成分子时原子轨道的重叠方式，即 σ 键和 π 键的成键过程，体会 σ 键可以旋转而 π 键不能旋转。

归纳总结： σ 键是两原子在成键时，原子轨道采取“头碰头”的方式重叠形成的共价键，这种重叠方式符合能量最低，最稳定； σ 键是轴对称的，可以围绕成键的两原子核的连线旋转。 π 键是原子轨道采取“肩并肩”的方式重叠， π 键的电子云由两块组成，分别位于由两原子核构成平面的两侧，互为镜像，不可以围绕成键的两原子核的连线旋转。在分子结构中，共价单键是 σ 键；而双键中一个是 σ 键，另一个是 π 键；共价三键是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。

反思与评价：组织学生完成教科书中的“科学探究”。

【方案Ⅱ】利用表格与数据学习键能与键长

提出问题： N_2 与 H_2 在常温下很难发生化学反应，必须在高温下才能发生化学反应，而 F_2 与 H_2 在冷暗处就能发生化学反应，为什么？

讨论与启示：学生就上述问题展开讨论，认识到化学反应是一个旧键断裂、新键生成的过程， N_2 与 H_2 在常温下很难发生化学反应，而 F_2 与 H_2 在冷暗处就能反应，说明断开 $\text{N}\equiv\text{N}$ 比断开 $\text{F}-\text{F}$ 困难。

阅读与思考：认真阅读教科书中的表 2-1，了解一些共价键的键能，并思考下列问题：(1) 键能是共价键强度的一种标度，键能的大小与键的强度有什么关系？(2) 键能与化学反应的能量变化有什么联系？怎样利用键能的数据计算反应的热效应？(3) 完成“思考与交流”中的第 1、2 题。

归纳总结：在上述学习活动的基础上，归纳键能的概念及其与分子性质的关系，即键能是气态基态原子形成 1 mol 共价键释放的最低能量。键能通常取正值，键能越大，意味着该化学键越稳定。

创设问题情景：共价键的强度还有一种描述方法，即用键长来描述，认真阅读教科书中的表 2-2，结合键能的概念，你认为键长是什么？它怎样描述共价键的强度？

讨论与总结：分子内的核间距称为键长，它是衡量共价键稳定性的另一个参数，键长越短，往往键能越大，共价键越稳定。

【方案Ⅲ】制作模型学习键角

提出问题：怎样知道多原子分子的立体构型？

讨论与启示：要想知道分子在空间的构型，就必须知道多原子分子中两个共价键之间的夹角，即键角。

制作模型：利用泡沫塑料、彩泥、牙签等材料制作 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 的分子模型，体会键角在决定分子立体结构中的作用。

归纳总结：知道了键角，就能确定分子在空间的构型，键角是描述分子空间立体结构的重要参数。例如，在 CO_2 中， $\angle\text{OCO}$ 为 180° ，所以 CO_2 为直线形分子；而在 H_2O 中， $\angle\text{HOH}$ 为 105° ，故 H_2O 为 V 形分子。

反思与评价：完成下表。

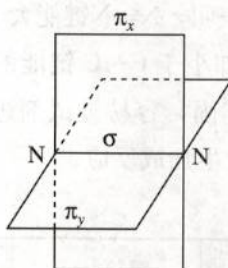
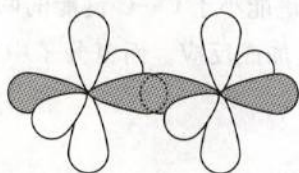


分子	共价键的夹角	分子的立体构型	图示
CO ₂	180°		
H ₂ O	105°		
BF ₃	120°		
NH ₃	107°18′		
CH ₄	109°28′		

二、活动建议

【科学探究】

1.



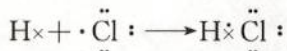
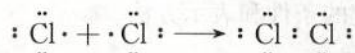
2.

原子	Na	Cl	H	Cl	C	O
电负性	0.9	3.0	2.1	3.0	2.5	3.5
电负性之差 (绝对值)	2.1		0.9		1.0	
结论：当金属和非金属原子的电负性相差很大，化学反应形成的电子对不会被共用，形成的将是离子键；而共价键是电负性相差不大的原子之间形成的化学键。						

3. 乙烷的分子中，有一个碳碳 σ 键和六个碳氢 σ 键；乙烯分子中，有一个碳碳 σ 键和一个碳碳 π 键，还有四个碳氢 σ 键；乙炔分子中有一个碳碳 σ 键和两个碳碳 π 键，还有两个碳氢 σ 键。

三、问题交流

【学与问】



【思考与交流】

1. 经过计算可知：1 mol H₂ 与 1 mol Cl₂ 反应生成 2 mol HCl 放热 184.9 kJ，而 1 mol H₂ 与 1 mol Br₂ 反应生成 2 mol HBr 放热 102.3 kJ。显然生成氯化氢放热多，或者说溴化氢分子更容易发生热分解。

2. 从表 2-1 的数据可知, N—H、O—H 与 H—F 的键能依次增大, 意味着形成这些键时放出的能量依次增大, 化学键越来越稳定。所以 N_2 、 O_2 、 F_2 与 H_2 的反应能力依次增强。

3. 简言之, 分子的键长越短, 键能越大, 该分子越稳定。

四、习题参考答案

1. (略)

2. 氧原子最外层有 6 个电子, 还差两个电子达到 $8e^-$ 稳定结构, 氢原子只有一个电子, 差一个电子达到 $2e^-$ 稳定结构, 所以一个氧原子只能与两个氢原子成键, 氢气和氧气化合生成的分子为 H_2O 。

3. 键能和键长都是对共价键稳定程度的描述, Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的键能依次下降, 键长依次增大, 表明 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 分子中的共价键的牢固程度依次减弱。

4. 键能数据表明, $\text{N}\equiv\text{N}$ 键能大于 $\text{N}-\text{N}$ 键能的三倍, $\text{N}=\text{N}$ 键能大于 $\text{N}-\text{N}$ 键能的两倍; 而 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键能却小于 $\text{C}-\text{C}$ 键能的三倍, $\text{C}=\text{C}$ 键能小于 $\text{C}-\text{C}$ 键能的两倍, 说明乙烯和乙炔中的 π 键不牢固, 容易被试剂进攻, 故易发生加成反应。而氮分子中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 非常牢固, 所以氮分子不易发生加成反应。

5.

键	键长/pm	键能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	HX 在 1 273 K 的分解百分数
H—Cl	127.4	431.8	0.001 4
H—Br	141.4	366	0.5
H—I	160.9	298.7	33

上述数据表明: 共价键的键长越小, 键能越大, 该共价键越稳定。

(注: 此题的键长数据和热分解温度, 需要通过查阅课外资料获得)

第二节 分子的立体构型

一、教学设计

本节以三原子、四原子和五原子分子的立体模型为例, 介绍典型分子的立体构型; 然后从价层电子对互斥理论和杂化轨道理论解释分子结构的多样性和复杂性, 并根据上述理论判断简单分子或离子的构型; 最后, 介绍配合物的概念、成键的条件和表示方法。

教学重点:

1. 分子的立体构型;
2. 价层电子对互斥理论、杂化轨道理论和配位键。

教学难点:

1. 分子的立体构型;
2. 价层电子对互斥理论、杂化轨道理论。



具体教学建议：

1. 从 H、C、N、O 的原子结构，依据共价键的饱和性和方向性，用电子式、结构式描述 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_2O 、 CH_4 等分子结构，为学习本节课的内容做好知识准备。

由 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_2O 、 CH_4 的球棍模型（或比例模型），对照其电子式采取对比的方法，引导学生对中心原子的共用电子对和未成键电子对与立体构型的关系进行分类，并用下表形式进行归纳。

中心原子	代表物	立体构型	中心原子结合的原子数
无孤电子对	CO_2	直线形	2
	CH_2O	平面三角形	3
	CH_4	正四面体形	4
有孤电子对	H_2O	V 形	2
	NH_3	三角锥形	3

经分析、比较可知，由于中心原子的孤电子对占有一定的空间，对其他成键电子对存在排斥力，影响其分子的立体构型——建立价层电子对互斥理论。进而应用该理论判断简单分子或离子的构型，认识多原子分子的立体构型。

2. 介绍杂化轨道理论时，可以从甲烷分子中碳原子的价电子构型 $2s^2 2p^2$ 及 3 个 2p 轨道相互垂直，对照甲烷分子正四面体结构，引出问题——如何解释甲烷正四面体立体构型？

由于甲烷分子中的 4 个 C—H 是等同的，键角皆为 $109^\circ 28'$ ，由此推出：碳原子具有与 4 个氢原子电子云重叠的完全相同的 4 个轨道，进而引入 sp^3 杂化轨道——杂化轨道理论。除 sp^3 杂化轨道外，还有 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道。

结合价层电子对互斥理论，下表列举了一些多原子分子中心原子的杂化轨道类型。

中心原子孤电子对数	代表物	杂化轨道数*	杂化轨道类型	分子的立体构型
0	CO_2	$0+2$	sp	直线形
	CH_2O	$0+3$	sp^2	平面三角形
	CH_4	$0+4$	sp^3	正四面体形
1	SO_2	$1+2$	sp^2	V 形
	NH_3	$1+3$	sp^3	三角锥形
2	H_2O	$2+2$	sp^3	V 形

* 杂化轨道数：中心原子的孤电子对数与相连的其他原子个数之和。

3. 介绍配合物理论时，通过观察 CuSO_4 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuBr_2 等固体及其水溶液颜色的实验，分析得知天蓝色的物质——四水合铜离子，探究其结构，由孤电子对和空轨道形成的配位键，引出配位键和配合物的概念。再通过形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 的实验，进一步介绍一些简单配合物及其成键情况。

教学方案参考

【方案 I】模型探究学习分子立体构型

创设问题情景：展示 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_2O 、 CH_4 等分子的球棍模型（或比例模型），提出问题：（1）什么是分子的立体构型？（2）同样三原子分子 CO_2 和 H_2O 、四原子分子 NH_3 和 CH_2O ，为什么它们的立体构型不同？

讨论交流：从 H、C、N、O 的原子结构（写出电子式），依据共价键的饱和性和方向性，讨论 H、C、N、O 的原子分别可形成 1、4、3、2 个共价键，并用电子式、结构式描述 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_2O 、 CH_4 等分子结构。

模型探究：由 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_2O 、 CH_4 的球棍模型（或比例模型），对照其电子式，运用分类、对比的方法，分析结构不同的原因。引导学生得出由于中心原子的孤电子对占有一定的空间，对其他成键电子对存在排斥力，影响其分子的立体构型——引出价层电子对互斥理论。进一步用表格形式进行分类、归纳（参见具体教学建议 1 中的表格）。

应用反馈：应用该理论判断下表中分子或离子的构型，进一步认识多原子分子的立体构型。

化学式	中心原子含有孤电子对数	中心原子结合的原子数	立体构型
H_2S			
NH_2^-			
BF_3			
CHCl_3			
SiF_4			

【方案 II】问题探究学习杂化轨道理论

提出问题：课前提出要解决的问题，由学生自学并制定活动方案。（1）甲烷分子中碳原子的价电子构型为 $2s^2 2p^2$ ，而碳原子的 3 个 2p 轨道相互垂直，对照甲烷分子正四面体结构，为什么甲烷分子中的 4 个 C—H 是等同的，键角皆为 $109^\circ 28'$ ？（2）氨分子的空间结构为三角锥形，键角为 $107^\circ 18'$ ，结合氢离子形成铵根离子后的空间结构却是正四面体，为什么铵根离子中的 4 个 N—H 是等同的，键角皆为 $109^\circ 28'$ ？

阅读与思考：（1）阅读教科书相关内容及一些相关的课外资料，理解及解决上述相关问题，并把发现的问题记录下来供课堂讨论；（2）结合价层电子对互斥理论，分析 CH_4 、 NH_3 及 NH_4^+ 等分子或离子成键情况，归纳总结出轨道杂化理论。

讨论交流：应用轨道杂化理论，探究下表中分子的立体构型。

化学式	杂化轨道数	杂化轨道类型	分子的立体构型
C_2H_2			
C_2H_4			
BF_3			
CH_2O			

总结评价：引导学生分析、归纳、总结多原子分子立体构型的判断规律，完成下表。



中心原子孤电子对数	代表物	分子的立体构型	杂化轨道数	杂化轨道类型
0	CO ₂	直线形	—+2	
	CH ₂ O	平面三角形	—+3	
	CH ₄	正四面体形	—+4	
1	SO ₂	V形	—+2	
	NH ₃	三角锥形	—+3	
2	H ₂ O	V形	—+2	

【方案Ⅲ】实验探究学习配合物理论

实验探究：通过 [实验 2-1] 引导学生观察、分析、归纳实验现象。

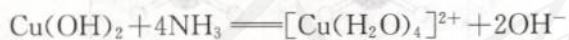
	CuSO ₄	CuCl ₂ · 2H ₂ O	CuBr ₂	NaCl	K ₂ SO ₄	KBr
固体颜色	白色	绿色	深褐色	白色	白色	白色
溶液颜色	天蓝色	天蓝色	天蓝色	无色	无色	无色

归纳总结：由 NaCl、K₂SO₄、KBr 的水溶液呈无色，得知 Na⁺、K⁺、Cl⁻、Br⁻、SO₄²⁻ 等离子为无色。而 CuSO₄、CuCl₂ · 2H₂O、CuBr₂ 水溶液呈天蓝色，进而分析水分子和铜离子的结构，得出水合铜离子的结构 [Cu(H₂O)₄]²⁺，引出配位键、配位化合物的概念。可归纳配位键形成的条件：“电子对给予体”——含有孤电子对和“接受体”——含有空轨道。

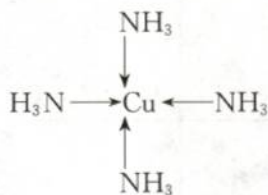
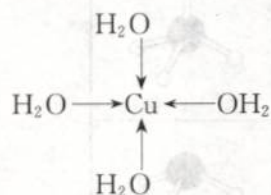
进一步探究：除水外是否还有其他电子给予体？结合 [实验 2-2]、[实验 2-3] 引出氨分子、硫氰酸根离子……并说明过渡金属离子对多种配位体具有很强的结合力，因此过渡金属配合物比主族金属配合物多。

由 [Cu(H₂O)₄]²⁺ 到 [Cu(NH₃)₄]²⁺，可以探讨配位键强度的大小及络合物的稳定性。可增加在 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 溶液中滴加酸液实验，观察溶液的颜色变化。这是由于 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 的配位键被破坏，氨分子与氢离子结合。

归纳小结：结合探究过程引导学生书写相关的化学方程式（或离子方程式），并用结构式表示相关的配离子。如：



用结构式表示 [Cu(H₂O)₄]²⁺ 和 [Cu(NH₃)₄]²⁺：



二、活动建议

【实验 2-1】

分别取少量固体（约 0.1 g）置于 3 mL 的蒸馏水中，振荡使其溶解，溶液的颜色见教学

方案参考【方案 I】。

【实验 2-2】

1. 取 1 mL 5 % CuSO_4 溶液，滴加稀氨水，首先形成难溶的沉淀物；继续滴加氨水，难溶物溶解，得到深蓝色溶液。

2. 向上述溶液中，加入 2 mL 无水乙醇，析出深蓝色的晶体。

【实验 2-3】

三价铁离子 (Fe^{3+}) 与硫氰酸根离子 (SCN^-) 反应，生成了血红色的配离子 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ，可用检验 Fe^{3+} 的存在。



【实践活动】

1. 由教师从网站 www.acdlabs.com/ 下载 ChemSketch 8.0 Freeware 程序，并由教师安装后帮助学生打开该程序的“Chemsketch Window”和“ACD/3D”两个界面，然后根据教科书上的操作步骤就可以制作分子的立体模型。

2. (略)

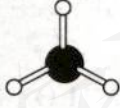
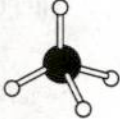
三、问题交流

【思考与交流 1】

1. 中心原子的价电子数等于该元素在周期表中的族序数，如硫为 6、磷为 5。
2. 与中心原子结合的原子最高能接受的电子数等于“8-族序数”，如氮最多能接受的电子数为 $8-5=3$ 、氯为 $8-7=1$ 。

【思考与交流 2】

首先计算中心原子上的孤电子对数，然后依据中心原子连接的原子数和孤电子对数确定分子或离子的价层电子对数，最后确定 VSEPR 模型和立体构型如下表。

分子或离子	中心原子上的孤电子对数	分子或离子的价层电子对数	VSEPR 模型	分子或离子的立体构型
BF_3	0	3		
NH_4^+	0	4		
SO_3^{2-}	1	4		



【思考与交流 3】

首先确定分子或离子的 VSEPR 模型，然后根据 VSEPR 模型就可以确定中心原子的杂化轨道类型如下表。

分子或离子	中心原子上的孤电子对数	分子或离子的价层电子对数	VSEPR 模型	中心原子的杂化轨道类型
BF_3	0	3		sp^2
H_3O^+	1	4		sp^3

四、习题参考答案

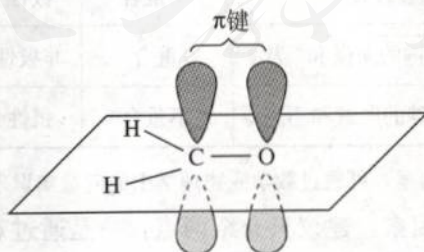
1.

AB_n	分子的立体构型	典型例子
$n=2$	直线形	CO_2 、 HCN
$n=3$	平面三角形	CH_2O 、 BF_3
$n=4$	正四面体	CH_4 、 CCl_4

2. 在乙炔分子中，2 个碳原子各以 1 个 sp 杂化轨道与氢原子形成 1 个碳氢 σ 键，同时又各以其另 1 个 sp 杂化轨道形成 1 个碳碳 σ 键，除此之外，每个碳原子通过 2 个未参加杂化的 p 轨道（相互垂直）形成了 2 个 π 键，因此，乙炔的三键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。

3.

甲醛分子的立体构型：



碳原子采取 sp^2 杂化，甲醛分子中有 2 个 C—H σ 键，而 C—O 之间有 1 个 σ 键和 1 个 π 键。

4. 氢离子接受水分子中氧原子上的孤电子对以配位键形成 H_3O^+ ，电子对给予体是

H_2O ，接受体是 H^+ 。

5. 银离子与氯离子形成难溶的氯化银沉淀。加入氨水后，银离子接受氨分子中氮原子给出的孤电子对以配位键形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，由于生成了可溶性的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，继续加入氨水时氯化银就溶解了。

第三节 分子的性质

一、教学设计

本节是在学习了共价键和分子的立体构型的基础上，进一步来认识分子的一些性质，包括共价键的极性和非极性，并由此引出一些共价分子的性质及其应用；范德华力、氢键及其对物质性质的影响，特别是物质的熔沸点及溶解性等；无机含氧酸分子的酸性等。教学时要注意引导学生运用“物质结构决定物质性质，性质反映结构”的观念来理解和解释分子的性质。

教学重点：

1. 极性分子和非极性分子；
2. 分子间作用力、氢键及其对物质性质的影响。

教学难点：

1. 手性分子；
2. 无机含氧酸分子的酸性。

具体教学建议：

1. 教学过程中可先复习离子键、共价键和电负性等概念，再分析 H_2 、 Cl_2 、 N_2 、 HCl 、 H_2O 等分子中成键原子间共用电子对的偏移情况，帮助学生理解共价键的极性和非极性。
2. 可用下表来表示共价键的极性与分子的极性的关系。

分子	共价键的极性	分子中正负电荷中心	结论	举例
同核双原子分子	非极性键	重合	非极性分子	H_2 、 N_2 、 O_2
异核双原子分子	极性键	不重合	极性分子	CO 、 HF 、 HCl
异核多原子分子	分子中各键的向量和* 为零	重合	非极性分子	CO_2 、 BF_3 、 CH_4
	分子中各键的向量和不为零	不重合	极性分子	H_2O 、 NH_3 、 CH_3Cl

* 分子中各键的向量和是否为零，可通过数学或物理学中的向量知识来确定。

3. 关于范德华力的影响因素，建议只介绍两点：一是通过观察教科书中的表 2-7，得出分子的极性越大，范德华力越大；二是通过“学与问”，得出结构相似时，相对分子质量越大，范德华力越大。

4. “相似相溶”规则是个经验规则，不宜扩展太多，充分利用教科书中的例子，以及“思考与交流”中的问题，使学生体会到“相似相溶”的含义及应用即可。学习“相似相溶”



规则时注意应用极性分子、非极性分子、范德华力及氢键等知识；在组织“思考与交流”时，可以结合实验。

5. 可以根据教科书中的图 2-36 制作模型的方式帮助学生理解分子的“手性”及“手性分子”的概念；通过一些例子了解“手性分子”在生命科学中的应用，体会化学科学对人类生活和社会发展的贡献。

6. 判断无机含氧酸分子的酸性强弱，是物质结构影响物质化学性质的一个例子，进一步加深“物质结构决定物质性质，性质反映结构”的观念。

教学方案参考

【方案 I】问题解决学习键的极性和分子的极性

创设问题情景：(1) 复习共价键的概念；(2) 复习电负性的概念；(3) 写出 H_2 、 Cl_2 、 N_2 、 HCl 、 H_2 的电子式。

提出问题：由相同或不同原子形成的共价键，共用电子在两原子间出现的机会是否相同？若相同是怎样的？若不同，又是怎样的？

讨论与归纳：通过学生的观察、思考，讨论后归纳结论。一般说来，同种原子形成的共价键中的电子对不发生偏移，是非极性键。而由不同原子形成的共价键，电子对会发生偏移，是极性键。

提出问题：(1) 共价键有极性和非极性，分子是否也有极性和非极性？(2) 由非极性键形成的分子中，正电荷的中心和负电荷的中心怎样分布？是否重合？(3) 由极性键形成的分子中，怎样找正电荷的中心和负电荷的中心？

讨论交流：利用教科书提供的例子，以小组合作学习的形式，借助图示以及数学或物理中学习过的向量合成的方法，讨论、研究判断分子极性的方法。

总结归纳：在合作学习、讨论的基础上，引导学生通过表格方式对键的极性与分子的极性的关系进行总结（参见具体教学建议 2 中的表格）。

反思与评价：组织完成“思考与交流”。

【方案 II】问题解决学习范德华力及其对物质性质的影响

创设问题情景：(1) 气体在加压或降温时为什么会变为液体、固体？(2) 仔细观察教科书中的表 2-7，结合分子结构的特点和数据，能得出什么结论？(3) 完成“学与问”，能得出什么结论？

讨论交流：以小组合作学习的形式，进行小组讨论交流，逐一解决上述问题，形成小组观点，进行全班交流。

归纳总结：在师生充分讨论的基础上，得出范德华力的概念，以及分子的极性越大，范德华力越大；结构相似时，相对分子质量越大，范德华力越大等结论。

【方案 III】实验探究学习“相似相溶”规则

实验探究：(1) 实验蔗糖、氨、萘和碘分别在水和四氯化碳中的溶解性；(2) 结合“思考与交流”中的相关内容进行实验。

归纳总结：根据实验现象，引导学生从极性分子与非极性分子的角度去解释现象，从而总结出相似相溶规则。

应用反馈：(1) 碘为什么可溶于四氯化碳而不易溶于水？氨和氯化氢为什么极易溶于水？

(2) 教科书中图 2-27、图 2-28 说明了什么?

二、问题交流

【思考与交流 1】

1. 极性分子: HCl

非极性分子: H_2 O_2 Cl_2

2. 都是非极性分子

3. 极性分子: HCN H_2O NH_3 CH_3Cl

非极性分子: CO_2 BF_3 CH_4

【思考与交流 2】

1. NH_3 为极性分子, CH_4 为非极性分子, 而水是极性分子, 根据“相似相溶”规则, NH_3 易溶于水, 而 CH_4 不易溶于水。并且 NH_3 与水之间还可形成氢键, 使得 NH_3 更易溶于水。

2. 油漆的主要成分是非极性分子, 有机溶剂(如乙酸乙酯)也是非极性溶剂, 而水为极性溶剂, 根据“相似相溶”规则, 应当用有机溶剂溶解油漆而不能用水溶解油漆。

3. 实验表明碘在四氯化碳溶液中的溶解性较好。这是因为碘和四氯化碳都是非极性分子, 非极性溶质一般能溶于非极性溶剂, 而水是极性分子。

【学与问】

当分子结构相似时, 相对分子质量越大, 范德华力越大。因此, 由于 $\text{F}_2 \sim \text{I}_2$ 的相对分子质量逐渐增大, 范德华力也逐渐增大, 使 $\text{F}_2 \sim \text{I}_2$ 的熔、沸点越来越高。

三、习题参考答案

1. 水是 V 形分子, 氢氧键为极性键, 所以水分子中正电荷的中心和负电荷的中心不重合, 为极性分子。而二氧化碳为直线形分子, 虽然碳氧键为极性键, 但分子的正电荷的中心和负电荷的中心重合, 所以为非极性分子。

2. 低碳醇如甲醇或乙醇, 其中的一 OH 与水分子的一 OH 相近, 因而能与水互溶, 而高碳醇的烃基较大, 使其中的一 OH 与水分子的一 OH 的相似因素少多了, 因而它们在水中的溶解度明显减小。

3. 水是极性分子, 而汽油是由非极性分子组成的混合物, 根据“相似相溶”规则, 汽油在水中的溶解度应很小。

4. (1) 氢键不是化学键, 而是较强的分子间作用力;

(2) 由于甲烷中的碳不是电负性很强的元素, 故甲烷与水分子间一般不形成氢键;

(3) 乙醇与水分子间不但存在范德华力, 也存在氢键;

(4) 碘化氢的沸点比氯化氢高是由于碘化氢的相对分子质量大于氯化氢的, 相对分子质量越大, 范德华力越大, 沸点越高。

5. 两张图表明气态氢化物的沸点一般是随相对分子质量增加而增大的, 这是由于相对分子质量越大, 范德华力越大, 沸点越高。但氟化氢、水和氨的沸点反常地高, 表明在它们的分子间存在较强的相互作用, 即氢键。

6. 对羟基苯甲酸的沸点高。因为对羟基苯甲酸在分子间形成氢键, 而邻羟基苯甲酸在分子内形成了氢键, 分子之间不存在氢键。



复习题参考答案

1. B 2. C D A B 3. D 4. D 5. A

6. CCl_4 的中心原子为碳，它的最外层电子都用于形成 σ 键，属 AB_4 型分子，其立体构型为正四面体形； NH_3 和 H_2O 的中心原子上分别有 1 对和 2 对孤电子对，跟中心原子周围的 σ 键加起来都是 4，它们相互排斥，形成四面体，因而略去孤电子对后， NH_3 呈三角锥形， H_2O 呈 V 形。

7. 白磷分子的空间构型为正四面体，四个磷原子间共有 6 个 σ 键，当氧气不足时，每个单键中插入一个氧原子成为 P_4O_6 ，当氧气充足时，每个磷原子还可再结合一个氧原子成为 P_4O_{10} （参看教科书中的图 2-12）。

8. 乙烷分子中的碳原子采取 sp^3 杂化轨道形成 σ 键。乙烯分子的碳原子采取 sp^2 杂化轨道形成 σ 键，在乙烯分子中，2 个碳原子各以 2 个 sp^2 杂化轨道与氢原子形成 2 个碳氢 σ 键，而 2 个碳原子之间又各以 1 个 sp^2 杂化轨道形成 1 个碳碳 σ 键，除此之外，2 个碳原子中未参加杂化的 p 轨道形成了 1 个 π 键，因此，乙烯的双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键。乙炔分子的碳原子采取 sp 杂化轨道形成 σ 键，在乙炔分子中，2 个碳原子各以 1 个 sp 杂化轨道与氢原子形成 1 个碳氢 σ 键，同时又各以其另 1 个 sp 杂化轨道形成 1 个碳碳 σ 键，除此之外，每个碳原子通过 2 个未参加杂化的 p 轨道形成了 2 个 π 键，因此，乙炔的三键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。乙炔加氢变成乙烯时，碳原子由 sp 杂化转为 sp^2 杂化，当继续加氢生成乙烷时，碳原子杂化转为 sp^3 杂化。

9. 乙烯分子中碳原子采取 sp^2 杂化，杂化后的 3 个 sp^2 杂化轨道呈平面三角形，而剩下的未杂化的 2p 轨道垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道构成的平面。2 个碳原子各以 2 个 sp^2 杂化轨道与氢原子形成 2 个碳氢 σ 键，而 2 个碳原子之间又各以 1 个 sp^2 杂化轨道形成 1 个碳碳 σ 键，因而四个氢原子在同一平面上。另外，每个碳原子还有一个未参与杂化的 p 轨道，两个 p 轨道肩并肩重叠形成 π 键， π 键是不能旋转的，所以乙烯分子中的双键是不容旋转的。

10. OF_2 与 H_2O 的立体构型相似，同为 V 形，但水分子的极性很强，而 OF_2 的极性却很小，这是因为：（1）从电负性上看，氧与氢的电负性差大于氧与氟的电负性差；（2） OF_2 中氧原子上有两对孤电子对，抵消了 F—O 中共用电子对偏向 F 而产生的极性。

* 11（略）

* 12（略）

教学资源

1. 键参数和分子的性质

键参数和分子的性质之间有一定的相关性。从键参数的数据可以归纳出某些定性的或半定量的规律用以说明分子的某些性质。所谓键参数指的是用于表征化学键性质的物理量，如键能、键长、键角等物理量的数据。

（1）键能

在 101 kPa 和 25 $^{\circ}\text{C}$ 下，将 1 mol 理想气体分子 AB 拆开为中性气态原子 A 和 B 时，所需

的能量叫做 AB 的离解能 (单位为 kJ/mol)，以 $D(\text{A—B})$ 表示。例如， H_2 的离解能 $D(\text{H—H})$ 为 436 kJ/mol 。对双原子分子而言，离解能就是键能 E ，即 $E(\text{H—H}) = D(\text{H—H}) = 436 \text{ kJ/mol}$ ，它是指断裂 6.02×10^{23} 个键 (单键) 所需要的能量。键能是决定物质性质的一个重要因素。通常键能愈大，表明该化学键愈牢固，由该键组成的分子也就愈稳定。例如， HCl 的键能 $E(\text{H—Cl}) = 431.8 \text{ kJ/mol}$ ， HI 的键能 $E(\text{H—I}) = 298.7 \text{ kJ/mol}$ ， HCl 比 HI 稳定， HI 受热时就较易分解。

通常键能的数据是用热化学方法由实验测定的。

(2) 键长

分子中两个原子核间的平均距离叫做键长 (或核间距)。理论上用量子力学的近似方法可以算出键长。实际上通常是用光谱或衍射等实验方法来测定键长。

一般来说，两原子之间所形成的键愈短，键能就愈大，键愈强，愈牢固。综上所述，可以用键能和键长两个键参数定量地描述化学键的特征。

(3) 键角

键角系指分子中键与键之间的夹角。键角是表示分子立体结构的一个重要参数。例如， H_2S 中 2 个 S—H 之间的夹角是 92° ，这表明 H_2S 是 V 形结构。

一般来说，如果已知某分子中的键长和键角的数据，就可确定该分子的几何构型 (分子在空间呈现的几何形状)。例如，已知 CO_2 的 C=O 键长是 0.116 nm ， O—C—O 键角等于 180° ，就可得知 CO_2 是直线形的非极性分子，据此也可推断它的物理性质。又如，已知 NH_3 里的 H—N—H 键角是 $107^\circ 18'$ ， N—H 键长是 0.102 nm ，就可推断 NH_3 是三角锥形的极性分子。

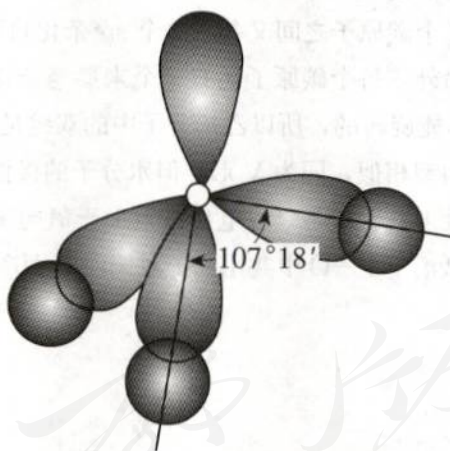


图 2-1 氨分子结构示意图

理论上可用量子力学近似方法算出键角，但对于复杂分子来说，实际上是通过光谱、衍射等结构分析实验测定而算出。表 2-1 是某些分子的键长和键角的数据。

表 2-1 某些分子的键长和键角数据

分子式	键 角		键 长		分子的立体构型
	计算值	实验值	计算值/nm	实验值/nm	
O_2	—	—	0.114 0	0.120 7	直线形
N_2	—	—	0.114 7	0.109 4	直线形



续表

分子式	键 角		键 长		分子的立体构型
	计算值	实验值	计算值/nm	实验值/nm	
H ₂ O	104.7	104.45	0.103	0.098	三角形
CO ₂	180.0	180.0	—	0.116 2	直线形
NH ₃	106.4	107.3	0.107	0.101 9	三角锥形
CH ₄	109.5	109.5	0.111 6	0.109 3	四面体形

2. 在共价化合物中形成弱极性键或强极性键是由哪些因素来决定的？电负性差值达到什么程度，极性键就转变为离子键？

在共价化合物中，由于不同元素的原子吸引电子的能力不同，共用电子对就必然或多或少地偏向于对它吸引力较大的那个原子（即电子云密度大的区域将偏近于这个原子），所以形成的键就具有不同程度的极性。两种元素的电负性相差越大，它们之间键的极性就越强，其中，电负性较大的原子为负极，电负性较小的原子为正极。例如，卤素中氟的电负性为 4.0，氯为 3.0，溴为 2.8，碘为 2.5，而氢的电负性为 2.1。显然，在卤化氢分子中键的极性強弱的程度应为：



其中 H—F 和 H—Cl 为强极性键，H—I 为弱极性键，而 H—Br 则介于两者之间。卤素原子是负极，氢原子是正极。又如 CH₄ 中的 C—H 键，由于碳的电负性为 2.5，与氢的相差很小，所以是弱极性键，碳是负极，氢是正极。

电负性差值与键的极性之间有没有严格的定量关系？电负性差值达到什么程度，极性键就转变为离子键？对于诸如此类的问题，很难做出肯定的回答，因为在离子键和共价键之间没有一条绝对分明和固定不变的界限。

近代实验表明，即使在由电负性最小的铯和电负性最大的氟形成的最典型的离子型化合物氟化铯中，键的离子性也不是百分之百，而只有 92%。我们可以用离子性百分数来表示键的离子性相对于共价性的大小。对于 AB 型化合物单键离子性百分数和电负性差值 ($X_A - X_B$) 之间的关系如表 2-2 所示。

表 2-2 单键的离子性百分数与电负性差值之间的关系

$X_A - X_B$	离子性百分数/%	$X_A - X_B$	离子性百分数/%
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

从表 2-2 可知, 当两个原子电负性差值约为 1.7 时, 单键约具有 50% 的离子性, 这是一个重要的参考数据。如果两个原子电负性差值大于 1.7 时, 可判断它们之间主要形成离子键, 该物质是离子型化合物; 如果两个原子电负性差值小于 1.7, 则可判断它们之间主要形成共价键, 该物质为共价化合物。例如, 钠的电负性为 0.9, 氯的电负性为 3.0, 两原子的电负性差值为 2.1, 当它们互相结合成 NaCl 时, 其键的离子性百分数约为 70%。因此可以判断氯化钠中钠离子与氯离子之间主要是形成离子键, 氯化钠为离子型化合物。

3. 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

分子的立体构型是指其原子在空间的排布, 可以用现代实验手段测定。例如, 通过分子或离子的振动光谱 (红外或拉曼光谱) 可确定分子或离子的振动模式, 进而确定分子的立体构型; 通过 X-衍射、电子衍射、中子衍射、核磁共振等技术也可测定分子的立体构型。

实验证实, 属于同一通式的分子或离子, 其结构可能相似, 也可能完全不同。例如, H_2S 和 H_2O 属同一通式 H_2A , 结构很相似, 都是 V 形分子, 仅夹角度数稍有差别; 而 CO_3^{2-} 和 SO_3^{2-} 虽属同一通式 AO_3^{2-} , 结构却不同: 前者是平面三角形, 后者是三角锥形, 前者有 p-p π 键, 而后者有 d-p π 键。

早在 1940 年, 希吉维克 (Sidgwick) 和坡维尔 (Powell) 在总结实验事实的基础上提出了一种简单的理论, 用以预测简单分子或离子的立体构型。这种理论后经吉列斯比 (R. J. Gillespie) 和尼霍尔姆 (Nyholm) 在 20 世纪 50 年代加以发展, 定名为价层电子对互斥理论, 简称 VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)。我们不难学会用这种理论来预测分子或离子的立体构型。当然, 我们不应忘记, 这一理论绝不可能代替实验测定, 也不可能没有例外。不过, 统计表明, 对于我们经常遇到的分子或离子, 特别是以非金属原子为中心的 (即单中心) 分子或离子, 用这一理论预言的立体构型很少与事实不符。

价层电子对互斥的要点:

(1) 用通式 AX_nE_m 来表示所有只含一个中心原子的分子或离子的组成, 式中 A 表示中心原子, X 表示配位原子 (也叫端位原子), 下标 n 表示配位原子的个数, E 表示中心原子上的孤电子对, 下标 m 是孤电子对数。已知分子或离子的组成和原子的排列顺序时, m 值可用下式确定。

$$m = (\text{A 的族价} - \text{X 的化合价} \times \text{X 的个数} + / - \text{离子电荷相应的电荷数}) / 2$$

例如:

分子	SO_2	SO_3	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_2^+
m	1	0	1	0	0

可以这样理解这个通式: 中心原子的族价等于它的价电子总数, 中心原子与端位原子键合用去的电子数取决于端位原子的个数和端位原子的化合价, 如果是离子, 正离子的电荷相当于中心原子失去的电子, 负离子的电荷相当于中心原子得到的电子, 因此, 用上式计算得到的数值 m 就是中心原子未用于键合的孤电子对数^①。

^① 有时, 计算出来的 m 值不是整数, 如 NO_2 , $m=0.5$, 这时应当做 $m=1$ 来对待, 因为, 单电子也要占据一个电子轨道。



(2) 通式 AX_nE_m 里的 $(n+m)$ 的数目称为价层电子对数, 令 $n+m=z$, 则可将通式 AX_nE_m 改写成另一种通式 AY_z ; 价层电子对互斥理论认为, 分子中的价层电子对总是尽可能地互斥, 均匀地分布在分子中, 因此, z 的数目决定了一个分子或离子中的价层电子对在空间的分布, 由此可以画出 VSEPR 模型:

z	2	3	4	5	6
模型	直线形	平面三角形	正四面体	三角双锥体	正八面体

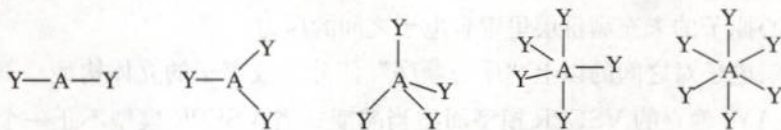


图 2-2 VSEPR 模型

由此可见, VSEPR 模型的“价层电子对”指孤电子对和 σ 键电子对, 不包括 π 电子对, 考虑到孤电子对和键合的 σ 电子对的电子云图像具有相同的对称性, 我们不妨把它们合称为 σ 轨道, 那么, 价层电子对互斥理论就是分子中 σ 轨道的电子在三维空间中互相排斥, 达到尽可能对称的图像。

(3) 通常所说的“分子立体构型”是指分子中的原子在空间的排布, 不包括孤电子对, 因此, 在获得 VSEPR 模型后, 需根据 AX_n 写出分子立体构型, 只有当 AX_nE_m 中的 $m=0$ 时, 即 $AY_z=AX_n$ 时, VSEPR 模型才是分子立体构型, 否则, 得到 VSEPR 模型后要略去孤电子对, 才得到分子立体构型, 例如, H_2O 、 NH_3 、 CH_4 都是 AY_4 , 它们的分子立体构型如图 2-3 所示。

分子	H_2O	NH_3	CH_4
构型	V 形	三角锥体	正四面体

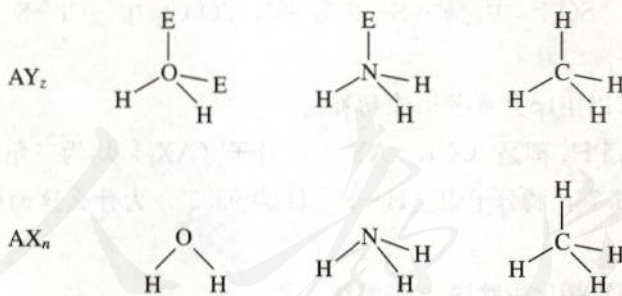


图 2-3 VSEPR 模型与分子立体构型的关系 (举例)

可见, 对于 AX_n 而言, 分子的立体构型就不一定越对称越好了, 否则会以为水分子应为直线分子, 氨应为平面三角形分子, 换句话说, 只有把孤电子对考虑在内才能得出正确的分子立体模型, 这正是价层电子对互斥理论的成功之处。

(4) AY_z 中的 z 个价层电子对之间的斥力的大小如下顺序:

i. $l-l \gg l-b > b-b$ (l 为孤电子对; b 为键合电子对)

这一斥力顺序是经常要考虑的。可以这样来理解这一斥力顺序: 键合电子对受到左右两端带正电的原子核的吸引, 而孤电子对只受到一端原子核吸引, 相比之下, 孤电子对较

“胖”，占据较大的空间，而键合电子较“瘦”，占据较小的空间（如图 2-4）。

此外，有时还要考虑到如下几种顺序：

ii. $t-t > t-d > d-d > d-s > s-s$ (t -三键, d -双键, s -单键)

iii. $\chi_w - \chi_w > \chi_w - \chi_s > \chi_s - \chi_s$ (χ 代表配位原子的电负性, 下标 w 为弱, s 为强)

iv. 处于中心原子的全充满价层里的键合电子之间的斥力大于处在中心原子的未充满价层里键合电子之间的斥力。

价层电子对之间的以上“斥力顺序”使分子或离子的立体构型偏离由 AX_n 确立的 VSEPR 模型而适当畸变；当 VSEPR 模型不止一个时，还决定了哪种构型更为稳定。这些顺序规则中，最经常要考虑的，最重要的，是第一种斥力顺序。

[例 2-1] 试用价层电子对互斥理论预测 H_2O 的立体构型。

[解] (1) H_2O 属 $AX_2E_2 = AY_4$

(2) VSEPR 模型为正四面体，价层电子对间夹角均为 $109^\circ 28'$ 。

(3) 分子立体构型（指 H_2O 而不是 H_2OE_2 ）为 V 形（非线性分子）。

(4) 根据斥力顺序 i，应有：

$$\angle l-O-l > \angle l-O-H > \angle H-O-H$$

结论：水分子的立体构型为 V 形， $\angle H-O-H$ 小于 $109^\circ 28'$ 。

[例 2-2] 用价层电子对互斥理论预测 SO_2Cl_2 的立体构型。

[解] SO_2Cl_2 属 $AX_4E_0 = AY_4$ ，VSEPR 模型为正四面体，因 $S=O$ 键是双键， $S-Cl$ 键是单键，据顺序 ii，分子立体模型应为：

$$\angle O-S-O > 109^\circ 28' \quad \angle Cl-S-Cl < \angle O-S-Cl < 109^\circ 28'$$

结论： SO_2Cl_2 的立体构型为正四面体畸变形——四面体形。

[例 2-3] 实测值： SO_2F_2 中 $\angle F-S-F$ 为 98° ， SO_2Cl_2 中 $\angle Cl-S-Cl$ 为 102° ，为什么后者角度较大？

[解] 这种差别可以用斥力顺序 iii 来解释。

[例 2-4] NH_3 和 PH_3 都是 $AX_3E = AY_4$ ，故分子 (AX_3) 均为三角锥形。实测：氨分子中 $\angle H-N-H$ 为 106.7° ，磷分子中 $\angle H-P-H$ 为 93.5° ，为什么这两种分子的角度有这种差别？

[解] 这种差别可以用斥力顺序 iv 来解释。

[例 2-5] SF_4 属 $AX_4E_1 = AY_5$ ，其 VSEPR 模型为三角双锥体，排除孤电子对的分子立体构型有两种可能的模型（由于孤电子对的位置不同）：(I) 型为类似金字塔的三角锥体（孤电子对占据 AY_5 的三角双锥的一个锥顶，又叫极顶位置）；(II) 型为跷跷板型（孤电子对占据三角双锥的“赤道面位置”）（如图 2-5）。哪一种立体构型更合理呢？

[解] 在 (I) 型里有 3 个呈 90° 的 $\angle l-S-F$ 和 3 个呈 90° 的 $\angle F-S-F$ ，而在 (II) 型里只有两个呈 90° 的 $\angle l-S-F$ 和 4 个呈 90° 的 $\angle F-S-F$ ，由于孤电子对的斥力较大，因而

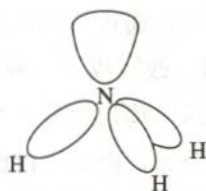


图 2-4 孤电子对与键合电子对的斥力不同使 VSEPR 模型发生畸变

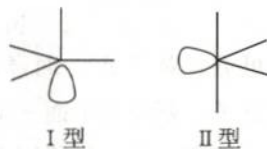


图 2-5 SF_4 的可能立体构型



(II) 型比 (I) 型稳定。需要指出的是：该分子中 120° 夹角的电子对间的斥力与 90° 夹角的电子对间的斥力相比小得可以忽略不计，故无须加以考虑。实测 SF_4 呈 (II) 型。

4. 杂化轨道理论

(1) 杂化轨道理论要点

为了解释分子或离子的立体结构，鲍林以量子力学为基础提出了杂化轨道理论。

我们不妨先以甲烷为例说明杂化轨道理论的出发点：甲烷分子实测的和 VSEPR 模型预测的立体结构都是正四面体。若认为 CH_4 里的中心原子碳的 4 个价电子层原子轨道—— $2s$ 和 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 分别跟 4 个氢原子的 $1s$ 原子轨道重叠形成 σ 键，无法解释甲烷的 4 个 C—H 是等同的，因为碳原子的 3 个 $2p$ 轨道是相互垂直，而 $2s$ 轨道是球形的。鲍林假设，甲烷的中心原子——碳原子——在形成化学键时，4 个价电子层原子轨道并不维持原来的形状，而是发生所谓“杂化”，得到 4 个等同的轨道，总称 sp^3 杂化轨道。

除 sp^3 杂化，还有两种由 s 轨道和 p 轨道杂化的类型，一种是 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化，杂化后得到平面三角形分布的 3 个轨道，总称 sp^2 杂化轨道；另一种是 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道杂化，杂化后得到呈直线分布的 2 个轨道，总称 sp 杂化轨道。

图 2-6 画出了 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道在空间的排布。在该图最右边画出了未参与 sp^2 杂化和 sp 杂化的剩余 p 轨道与杂化轨道的空间关系——未参与 sp^2 杂化的 1 个 p 轨道垂直于杂化轨道形成的平面；未参与 sp 杂化的 2 个 p 轨道与 sp 杂化轨道形成的直线呈正交关系（即相互垂直）。注意：杂化轨道总是用于构建分子的 σ 轨道，未参与杂化的 p 轨道才能用于构建 π 键，在学习杂化轨道理论时既要掌握杂化轨道的空间分布，也要掌握未杂化的 p 轨道与杂化轨道的空间关系，否则难以全面掌握分子的化学键结构。

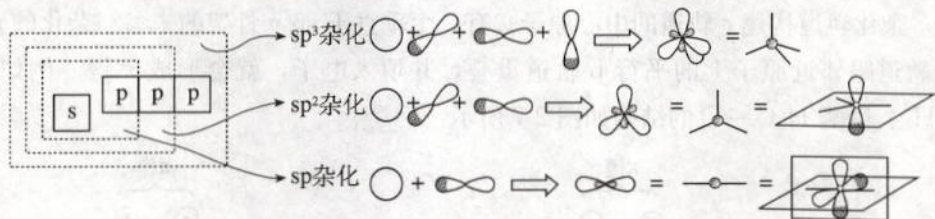


图 2-6 s 轨道和 p 轨道的三种杂化类型—— sp^3 、 sp^2 和 sp

讨论分子中的中心原子的杂化轨道类型的基础是预先知道它的立体构型。如果没有实验数据，可以借助 VSEPR 模型对分子的立体构型作出预言。这是我们为什么在讨论杂化轨道理论之前先讨论价层电子对互斥理论的原因。特别要注意的是，如果分子的中心原子上有采取 σ 轨道的孤电子对存在，确定中心原子的杂化轨道类型必须考虑包括孤电子对在内的整个分子的 σ 轨道骨架，不应单从分子的 σ 键骨架空间构型来确定。杂化轨道类型与 VSEPR 模型的关系如下表所示：

杂化类型	sp^3	sp^2	sp	$sp^3 d$ 或 dsp^3	$sp^3 d^2$ 或 $d^2 sp^3$
立体构型	正四面体	正三角形	直线形	三角双锥体	正八面体
VSEPR 模型	AY_4	AY_3	AY_2	AY_5	AY_6

(2) sp^3 杂化

凡属于 VSEPR 模型的 AY_4 的分子的中心原子 A 都采取 sp^3 杂化类型。例如， CH_4 、

CCl_4 、 NH_4^+ 、 CH_3Cl 、 NH_3 、 H_2O 等。

前 3 个例子与中心原子键合的是同一种原子，因此分子呈高度对称的正四面体构型，其中的 4 个 sp^3 杂化轨道自然没有差别，这种杂化类型叫做等性杂化。

后 3 个例子的中心原子的 4 个 sp^3 杂化轨道用于构建不同的 σ 轨道，如 CH_3Cl 中 C—H 和 C—Cl 的键长、键能都不相同，显然有差别，4 个 σ 键的键角也有差别，又如 NH_3 和 H_2O 的中心原子的 4 个杂化轨道分别用于 σ 键和孤电子对，这样的 4 个杂化轨道显然有差别，叫做不等性杂化。

p 能级总共只有 3 个 p 轨道，当这些 p 轨道全部以 sp^3 杂化轨道去构建 σ 轨道，中心原子就没有多余的 p 轨道去与键合原子之间形成 p-p π 键了。因此，像 SO_4^{2-} 、 SO_2Cl_2 、 PO_4^{3-} 等中心原子取 sp^3 杂化轨道的“物种”，其路易斯结构式中的双键中的 π 键是由中心原子的 d 轨道和端位原子的 p 轨道形成的，叫做 d-p π 键。d-p π 键的电子云图像比较复杂，可参阅其他资料。

我们可以假设所有烷烃都是 CH_4 失去氢原子使碳原子相连形成的。由此，烷烃中的所有碳原子均取 sp^3 杂化轨道形成分子的 σ 骨架，其中所有 C—C 和 C—H 的夹角都近似相等，金刚石则看成甲烷完全失去氢的 sp^3 杂化的碳原子相连，所以金刚石中所有 C—C—C 键角等于 $109^\circ 28'$ 。

(3) sp^2 杂化

凡符合 VSEPR 模型的 AY_3 通式的分子或离子中心原子大多数采取 sp^2 杂化轨道。例如， BCl_3 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{H}_2\text{C=O}$ 、 SO_3 等。烯烃 >C=C< 结构中跟 3 个原子键合的碳原子也是以 sp^2 杂化轨道为其 σ 骨架的。

以 sp^2 杂化轨道构建 σ 轨道的中心原子必有一个垂直于 $\text{sp}^2\sigma$ 骨架的未参与杂化的 p 轨道，如果这个轨道跟邻近原子上的平行 p 轨道重叠，并填入电子，就会形成 π 键。例如，乙烯 $\text{H}_2\text{C=CH}_2$ 、甲醛 $\text{H}_2\text{C=O}$ 的结构如图 2-7 所示：

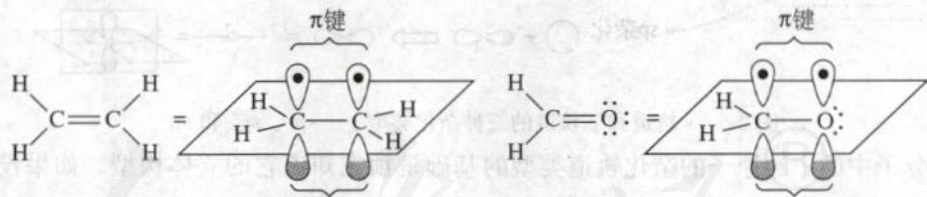


图 2-7 乙烯和甲醛分子中的化学键

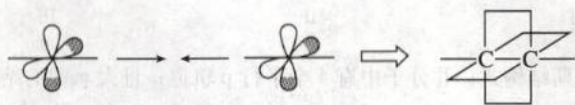
对比它们的路易斯结构式，我们可以清楚看到，乙烯和甲醛的路易斯结构式里除双键中的一根横线外，其他横线均代表由中心原子 sp^2 杂化轨道构建的 σ 键（图 2-7 中仍用横线代表 σ 键，用小黑点表示孤电子对），而双键中的另一短横则是中心原子上未杂化的 p 轨道与端位原子的 p 轨道肩并肩重叠形成的 π 键（图 2-7 中用未键合的 p 电子云图像表示）。借助路易斯结构式和分子的价电子总数，不难算出电子在分子中的分配。例如，甲醛总共有 12 个价电子（2 个氢贡献 2 个电子，碳贡献 4 个电子，氧贡献 6 个电子，共计 12e^- ），碳用 sp^2 杂化轨道构建的分子 σ 骨架共用去 6 个电子（形成 3 个 σ 键），氧原子上有两对孤电子对未参与形成化学键，两项加起来已经用去 10 个电子，因此，垂直于分子平面的“肩并肩”的 2 个 p 轨道形成的 π 键里共有 2 个电子，正相当于路易斯结构式中的 C=O 双键中的一根横线。



(4) sp 杂化

具有 VSEPR 模型的 AY_2 通式的分子中的中心原子采取 sp 杂化轨道构建分子的 σ 骨架, 如 CO_2 中的碳原子、 $H-C\equiv N:$ 中的碳原子、 $BeCl_2$ 分子中的铍原子等。炔烃中的 $-C\equiv C-$ 的 σ 骨架也是由 sp 杂化轨道构建的。

从图 2-6 我们已经得知, 当中心原子取 sp 杂化轨道形成直线形的 σ 骨架时, 中心原子上有一对垂直于分子的 σ 骨架的未参与杂化的 p 轨道。如乙炔分子的路易斯结构式为 $H-C\equiv C-H$, 总共有 10 个价电子, 2 个碳原子均取 sp 杂化, 由此形成的直线形的 “ $H-C-C-H$ ” σ 骨架, 总共用去 6 个电子, 剩下的 4 个电子填入 2 套相互垂直的 π 键中。这 2 套 π 键的形成过程是: 每个碳原子有 2 个未参与 sp 杂化的 p 轨道, 当碳原子相互靠拢用各自一个 sp 杂化轨道 “头碰头” 重叠, 形成 σ 键的同时, 未杂化的 p 轨道经旋转而导致 2 套相互平行的 p 轨道, 采用 “肩并肩” 重叠, 形成 2 套 π 键, 如图 2-8 所示。



(图中的垂直于 $H-C-C-H$ σ 骨架的上下取向和前后取向的方框表示的是 2 个 π 键的空间取向)

图 2-8 乙炔分子中有 2 个 π 键

5. 共轭大 π 键

资料 4 中讨论了分子中出现 2 个平行 p 轨道形成 π 键的图像, 即: 只要邻位的原子有 2 个相互平行的 p 轨道, 能量接近, 若容纳 2 个电子, 就可以形成 π 键。有时, 分子中数个邻近原子上都有平行的 p 轨道, 这时, 就要形成比简单的双轨道双电子 π 键复杂的多轨道多电子大 π 键。举例讨论如下:

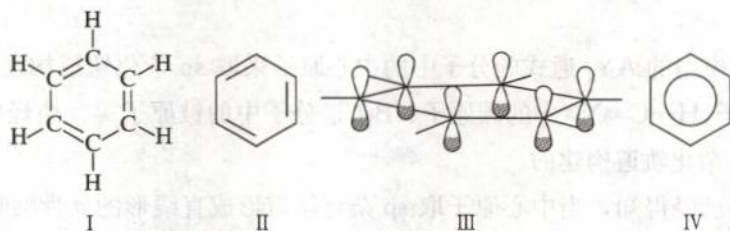
(1) 苯分子中的 p-p 大 π 键

苯的路易斯结构式里的碳碳键有单键和双键之分, 这种结构满足了碳的四价, 然而, 事实上, 苯分子里所有碳碳键的键长和键能并没有区别, 这个矛盾可用苯环的碳原子形成 p-p 大 π 键的概念得以解决——苯分子中的碳原子取 sp^2 杂化, 3 个杂化轨道分别用于形成 3 个 σ 键, 故苯分子有键角为 120° 的平面结构的 σ 骨架; 苯分子的每个碳原子还有一个未参与杂化的 p 轨道, 垂直于分子平面而相互平行。显然, 每个碳原子左右相邻的碳原子没有区别, 认为某个碳原子未参与杂化的 p 轨道中的电子只与左邻碳原子的平行 p 轨道中的一个电子形成 π 键而不与右邻碳原子的平行 p 轨道形成 π 键或者相反显然是不符合逻辑的, 可以认为所有 6 个 “肩并肩” 的平行 p 轨道上总共 6 个电子在一起形成了弥散在整个苯环的 p-p 大 π 键 (如图 2-9)。

(2) 丁二烯中的 p-p 大 π 键

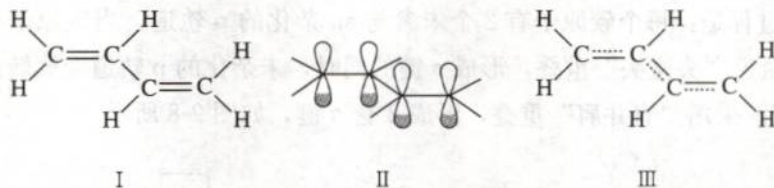
丁二烯分子式为 $H_2C=CH-CH=CH_2$ 。4 个碳原子均与 3 个原子相邻, 故均取 sp^2 杂化, 这些杂化轨道互相重叠, 形成分子的 σ 骨架, 使所有原子处于同一个平面。每个碳原子还有一个未参与杂化的 p 轨道, 垂直于分子平面, 每个 p 轨道里有一个电子。按照上面分析苯分子结构的方式, 丁二烯分子里存在一个 “4 轨道 4 电子” 的 p-p 大 π 键 (如图 2-10)。

通常采用 Π_a^b 为大 π 键的符号, 其中 a 表示平行 p 轨道的数目, b 表示在平行 p 轨道里的



(I 路易斯结构式；II 结构简式；III 分子中有 6 个平行 p 轨道；IV 大 π 键的结构式)

图 2-9 苯分子的大 π 键



(I 路易斯结构式；II 分子中有 4 个平行 p 轨道；III 大 π 键的结构式)

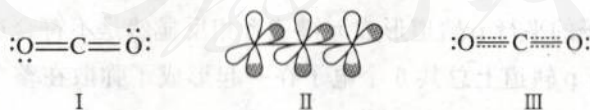
图 2-10 丁二烯分子中的 p-p 大 π 键

电子数。理论计算证明，形成大 π 键的必要条件是 $b < 2a$ ，若 $b = 2a$ 便不能形成大 π 键。上面两个例子都是 $b = a$ ，苯分子的大 π 键的符号为 Π_6^6 ，丁二烯分子的大 π 键的符号为 Π_4^4 ，但有的大 π 键中的电子数不等于轨道数。

(3) CO_2 里的大 π 键

根据 VSEPR 模型， CO_2 属于 AX_2E_0 型分子，是直线形的，在中心原子碳原子上没有孤电子对。根据杂化轨道理论， CO_2 的碳原子取 sp 杂化轨道。如前所述，当某原子取 sp 杂化轨道时，它的两个未参加杂化的 p 轨道在空间的取向是跟 sp 杂化轨道的轴呈正交关系的，即相互垂直，因而 CO_2 有两套相互平行的 p 轨道，每套 3 个 p 轨道，每套是 3 轨道 4 电子，换言之， CO_2 里有两套 3 原子 4 电子符号为 Π_3^4 的 p-p 大 π 键。

计算大 π 键里的电子数的方法很多，一种方法的步骤是：①确定分子中总价电子数；②画出分子中的 σ 键以及不与 π 键 p 轨道平行的孤电子对轨道；③总电子数减去这些 σ 键电子和孤电子对，剩余的就是填入大 π 键的电子。如上所述，二氧化碳分子有 16 个价电子，每个氧原子上有 1 个容纳孤电子对的轨道不与 π 键 p 轨道平行，这些轨道总共容纳 8 个电子，因此 2 套平行 p 轨道里总共有 8 个电子，平均每套 p 轨道里有 4 个电子（如图 2-11）。



(I 路易斯结构式；II 分子中有 2 套平行 p 轨道；III 大 π 键的结构式)

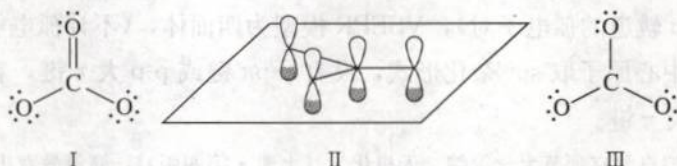
图 2-11 CO_2 中的大 π 键

另一种计算大 π 键中电子数的方法是：把大 π 键看成路易斯结构式中的 π 键与邻近原子的平行 p 轨道中的孤电子对“共轭”，参加“共轭的”电子就是大 π 键中的电子。例如，二氧化碳的每一个 π 键与邻近的一个氧原子的平行 p 轨道上的 1 对孤电子对共轭，所以每一套平行的 3 个 p 轨道上有 4 个电子。



(4) CO_3^{2-} 中的大 π 键

根据价层电子对互斥理论,碳酸根离子属于 $\text{AX}_3\text{E}=\text{AY}_3$ 型分子,它的 VSEPR 模型是平面三角形,分子中的 3 个 $\text{C}-\text{O}$ σ 键呈平面三角形;按杂化轨道模型,中心碳原子有 3 个 σ 轨道,取 sp^2 杂化形式,碳原子上还有一个垂直于分子平面的 p 轨道;端位的 3 个氧原子也各有 1 个垂直于分子平面的 p 轨道;分子的总价电子数等于 24,3 个 $\text{C}-\text{O}$ σ 键有 6 个电子,每个氧原子上有 2 个不与分子平面垂直的孤电子对,因此 4 个平行 p 轨道中共有 $24-6-3\times 4=6$ 个电子,所以 CO_3^{2-} 离子中有 1 个 4 轨道 6 电子 p-p 大 π 键,符号为 Π_4^6 (如图 2-12)。

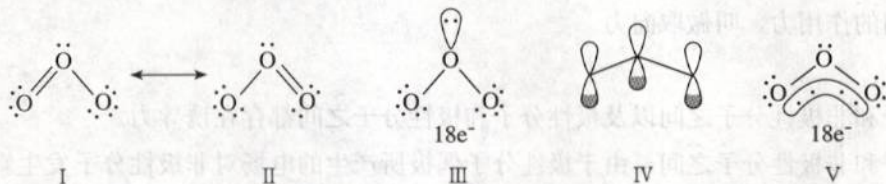


(I 路易斯结构式; II 分子中 4 个平行 p 轨道; III 标出了除大 π 键外的 12 个电子)

图 2-12 CO_3^{2-} 的结构

(5) O_3 中的大 π 键

根据价层电子对互斥理论臭氧分子属于 AX_2E 型分子,它的 VSEPR 模型是平面三角形(包括氧原子上的孤电子对)。根据杂化轨道理论,臭氧分子的中心氧原子有 3 个 σ 轨道(2 个 σ 键和 1 个占据 σ 轨道的孤电子对),取 sp^2 杂化形式,中心氧原子还有一个垂直于分子平面的 p 轨道,端位的每个氧原子只可能有一个垂直于分子平面的 p 轨道,另外 2 对孤电子对占据的轨道在分子平面上,因此,3 个平行 p 轨道中的电子数为 $18-2\times 3-2\times 4=4$,臭氧分子里有一个 Π_3^4 大 π 键(如图 2-13)。



(I 和 II 为路易斯结构式; III 标出了总电子数; IV 表明 3 个平行 p 轨道; V 大 π 键的结构式)

图 2-13 臭氧的分子结构

6. 等电子原理

具有相同的通式—— AX_m , 而且价电子总数相等的分子或离子具有相同的结构特征,这个原理称为“等电子原理”。这里的“结构特征”的概念既包括分子的立体构型,又包括化学键的类型,但键角并不一定相等,除非键角为 180° 或 90° 等特定的角度。

(1) CO_2 、 CNS^- 、 NO_2^+ 、 N_3^- 具有相同的通式—— AX_2 , 价电子总数 16, 具有相同的结构——直线形分子,中心原子上没有孤电子对而取 sp 杂化轨道,形成直线形 σ 骨架,键角为 180° , 分子里有两套 $\Pi_2\text{p-p}$ 大 π 键。

(2) CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3 等离子或分子具有相同的通式—— AX_3 , 总价电子数 24, 有相同的结构——平面三角形分子,中心原子上没有孤电子对而取 sp^2 杂化轨道形成分子的 σ 骨架,有一套 $\Pi_3\text{p-p}$ 大 π 键。

(3) SO_2 、 O_3 、 NO_2^- 等离子或分子具有相同的通式—— AX_2 , 总价电子数为 18, 中心原子取 sp^2 杂化形式, VSEPR 模型为平面三角形,中心原子上有 1 对孤电子对(处于分子平面

上), 分子立体构型为V形(或角形、折线形), 有一套符号为 Π_3 的p-p大 π 键。

(4) SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子具有 AX_4 的通式, 总价电子数32, 中心原子有4个 σ 键, 故取 sp^3 杂化形式, 呈正四面体立体构型; 请注意: 这些离子的中心原子的所有3p轨道都参与杂化了, 都已用于形成 σ 键, 因此, 分子里已经不可能存在中心原子的p轨道参与的p-p π 键, 它们的路易斯结构式里的重键是d-p大 π 键, 不同于p-p π 键, 是由中心原子的d轨道和配位原子的p轨道形成的大 π 键。

(5) SO_3^{2-} 、 ClO_3^- 等离子具有 AX_3 的通式, 总价电子数26, 中心原子有4个 σ 轨道(3个 σ 键和1对占据 σ 轨道的孤电子对), VSEPR模型为四面体, (不计孤电子对的)分子立体构型为三角锥体, 中心原子取 sp^3 杂化形式, 没有p-p π 键或p-p大 π 键, 它们的路易斯结构式里的重键是d-p大 π 键。

(资料3、4、5、6摘编自北京师范大学等编《无机化学(上册·第四版)》, 高等教育出版社, 2002年)

7. 分子间作用力的种类

分子间作用力按其本质来说是一种电性的作用力, 因此考察分子间作用力的起源就得研究物质分子的电性及分子结构。分子间作用力可以分为以下三种力。

(1) 取向力

取向力发生在极性分子与极性分子之间。由于极性分子的电性分布不均匀, 一端显正电性, 一端显负电性, 形成偶极。因此, 当两个极性分子相互接近时, 由于它们偶极的同极相斥, 异极相吸, 两个分子必将发生相对转动。这种偶极子的互相转动, 就使偶极子的相反的极相对, 叫做“取向”。这时由于相反的极相距较近, 同极相距较远, 结果引力大于斥力, 两个分子靠近, 当接近到一定距离之后, 斥力与引力达到相对平衡。这种由于极性分子的取向而产生的分子间的作用力, 叫做取向力。

(2) 诱导力

在极性分子和非极性分子之间以及极性分子和极性分子之间都存在诱导力。

在极性分子和非极性分子之间, 由于极性分子偶极所产生的电场对非极性分子发生影响, 使非极性分子电子云变形(即电子云被吸向极性分子偶极的正电的一端), 结果使非极性分子的电子云与原子核发生相对位移, 本来非极性分子中的正、负电荷中心是重合的, 相对位移后就不再重合, 使非极性分子产生了偶极。这种电荷重心的相对位移叫做“变形”, 因变形而产生的偶极, 叫做诱导偶极, 以区别于极性分子中原有的固有偶极。诱导偶极和固有偶极就相互吸引, 这种由于诱导偶极而产生的作用力, 叫做诱导力。

同样, 在极性分子和极性分子之间, 除了取向力外, 由于极性分子的相互影响, 每个分子也会发生变形, 产生诱导偶极。其结果使分子的偶极矩增大, 既具有取向力又具有诱导力。在阳离子和阴离子之间也会出现诱导力。

(3) 色散力

非极性分子之间也有相互作用。粗略来看, 非极性分子不具有偶极, 它们之间似乎不会产生引力, 然而事实上却非如此。例如, 某些由非极性分子组成的物质, 如苯在室温下是液体, 碘、萘是固体; 又如在低温下, N_2 、 O_2 、 H_2 和稀有气体等都能凝结为液体甚至固体。这些都说明非极性分子之间也存在着分子间的引力。当非极性分子相互接近时, 由于每个分子的电子不断运动和原子核的不断振动, 经常发生电子云和原子核之间的瞬时相对位移, 也



即正、负电荷重心发生了瞬时的不重合,从而产生瞬时偶极。而这种瞬时偶极又会诱导邻近分子也产生和它相吸引的瞬时偶极。虽然,瞬时偶极存在时间极短,但上述情况在不断重复着,使得分子间始终存在着引力,这种力可从量子力学理论计算出来,而其计算公式与光色散公式相似,因此,把这种力叫做色散力。

总结以上所述,分子间作用力的来源是取向力、诱导力和色散力。一般说来,极性分子与极性分子之间,取向力、诱导力、色散力都存在;极性分子与非极性分子之间,则存在诱导力和色散力;非极性分子与非极性分子之间,则只存在色散力。这三种类型的力的比例大小,决定于相互作用分子的极性和变形性。极性越大,取向力的作用越重要;变形性越大,色散力就越重要;诱导力则与这两种因素都有关。但对大多数分子来说,色散力是主要的。分子间作用力的大小可从作用能反映出来。表 2-3 列出了某些分子的三种分子间的作用能的大小。

表 2-3 一些分子的分子间作用能的分配

分子	$\frac{E_{\text{取向}}}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$	$\frac{E_{\text{诱导}}}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$	$\frac{E_{\text{色散}}}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$	$\frac{E_{\text{总}}}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.002 9	0.008 4	8.74	8.75
HI	0.025	0.113 0	25.86	25.98
HBr	0.686	0.502	21.92	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH ₃	13.31	1.548	14.94	29.58
H ₂ O	36.38	1.929	8.996	47.28

8. 分子间作用力与物质的一些性质的关系

(1) 分子间作用力与物质的沸点和熔点

气体分子能够凝结为液体和固体,是分子间作用力作用的结果。分子间引力越大,则越不易气化,所以沸点越高,气化热越大。固体熔化为液体时也要部分地克服分子间引力,所以分子间引力较大者,熔点较高,熔化热较大。

① 稀有气体和一些简单的对称分子的沸点和熔点随相对分子质量增大而升高。在稀有气体的原子里,电子云和核之间经常产生瞬时的相对位移,因而产生瞬时偶极,这样便产生了原子间的引力。从 He 至 Rn 随着原子序数增加,原子核与最外层的电子联系相应减弱,相应的原子的极化率(在单位电场强度下,由分子极化而产生的诱导偶极矩,用 μ 表示)也增加,因而加强了色散力。这样一来,就增加了原子间的相互吸引力,所以相对原子质量越大,极化率越大,色散力也越大,反映在沸点上随相对原子质量增大而升高。

② 同系物的沸点和熔点,随相对分子质量增大而升高,这是因为同系物的偶极矩大致相等,电离能也大致相等。所以分子间引力的大小主要决定于极化率 α 的大小。由于在同系物中相对分子质量越大的极化率也越大,因此沸点和熔点也就越高。

③ 同分异构体的极化率 α 相等,所以偶极矩越大的分子,分子间作用力越大,沸点越高。

表 2-4 同分异构体的偶极矩与沸点

结构 (I)	μ (D)	沸点/°C	结构 (II)	μ (D)	沸点/°C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	3.19	113	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	2.20	17
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	3.57	98	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$	3.47	28
顺-二氯乙烯	1.89	60.5	反-二氯乙烯	0	47.7

(2) 分子间作用力与物质的溶解度

液体的互溶以及固态、气态的非电解质在液体里的溶解度都与分子间力有密切的关系。例如,非极性分子组成的气体像稀有气体、 H_2 、 O_2 、 N_2 和卤素等溶于非极性液体,主要是由于溶质分子与溶剂分子之间色散力的作用;至于溶解于极性溶剂里,虽然有诱导力等,但仍然是色散力起主要作用。因此,溶质或溶剂(指同系物)的极化率增大,溶解度增大,尤其当溶质和溶剂的极化率都增大时,这种效应更为明显。

极性溶剂的缔合作用主要是偶极间的相互作用,此种作用比溶质与溶剂分子间的诱导力大得多,所以非极性溶质在极性溶剂里的溶解度一般是很小的,这也就是平常所说的“相似相溶”的根据之一。

除上述一些性质外,分子间作用力还决定着物质的熵效应、气化热、黏度、表面张力、物理吸附作用,等等。

9. 氢键的本质

氢原子似乎可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子(如 O、F、N 等)相结合,一般表示为 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$, 其中 $\text{H}\cdots\text{Y}$ 的结合力就是氢键。

关于氢键的本质,直到目前为止还没有圆满的解决。一般认为 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 里, $\text{X}-\text{H}$ 键基本是共价键,而 $\text{H}\cdots\text{Y}$ 则是一种强有力的有方向性的范德华力。把氢键归入范德华力是因为它在本质上是带有部分负电荷的原子 Y 与极性很强的极性键 $\text{X}-\text{H}$ 之间的静电吸引作用。因为 $\text{X}-\text{H}$ 的极性很强, H 的半径很小,且又无内层电子,所以允许带有部分负电荷的 Y 原子无空间阻碍地来充分接近它,产生静电吸引作用而构成氢键。这种吸引作用的能量,一般在 41.84 kJ/mol 以下,比化学键的键能要小得多,但和范德华力的数量级相同,所以有人把氢键归入范德华力。

但是氢键有两个与一般的范德华力不同的特点,即它的饱和性和方向性。其饱和性表现在 $\text{X}-\text{H}$ 只能再和一个 Y 原子相结合,即一个氢原子不可能同时形成两个氢键。如果另有一个 Y 原子来接近它们,则将受 X 和 Y 的排斥力要比受到 H 的吸引力来得大,所以 $\text{X}-\text{H}$ 不能和两个 Y 原子相结合。

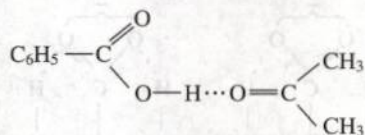
由于 $\text{X}-\text{H}$ 与 Y 的相互作用,只有当 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 在同一直线上的时候最强烈,所以,在可能范围内要尽量使 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 在同一直线上,这是氢键具有方向性的原因。另一方面 Y 一般含有孤电子对,在可能范围内,氢键的方向要和孤对电子的对称轴相一致。这样可使 Y 原子中负电荷分布得最多的部分最接近于 H。

10. 分子间氢键与分子内氢键

氢键可分为分子间氢键与分子内氢键两大类。一个分子的 $\text{X}-\text{H}$ 与另一个分子的 Y 相结

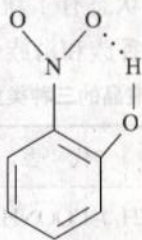


合而成的氢键，称为分子间氢键。例如，水、甲酸、乙酸等缔合体就是通过分子间氢键而形成的。除了这种同类分子间的氢键外，不同分子间也可形成氢键，例如：



根据红外光谱的研究结果，表明分子间氢键一般是成直线型（其理由见资料 9 中氢键的方向性的论述）。由于这样，水结成冰其晶体为四面体构型。即每一个水分子，位于四面体中心，在它周围有四个水分子，分别以氢键和它相连。

在某些分子里，如邻位硝基苯酚中的羟基 O—H 也可与硝基的氧原子生成氢键，即：



这种一个分子的 X—H 与它内部的 Y 相结合而成的氢键称为分子内氢键。

红外吸收光谱表明，由于受环状结构中其他原子的键角限制，分子内氢键 X—H…Y 不能在同一直线上（一般键角约为 150° ）。分子内氢键的形成会使分子钳环化。

11. 氢键的形成对化合物性质的影响

分子缔合作用，是由于分子间氢键的形成，钳环化则是由于分子内氢键的形成。两者对于化合物的性质的影响是显著的，并且往往是相反的，现简述如下。

(1) 对沸点和熔点的影响

分子间氢键的形成使物质的沸点和熔点升高，因为要使液体气化，必须破坏大部分分子间的氢键，这需要较多的能量；要使晶体熔化，也要破坏一部分分子间的氢键。所以，形成分子间氢键的化合物的沸点和熔点都比没有氢键的同类化合物为高。

分子内氢键的生成使物质的沸点和熔点降低，如邻位硝基苯酚的熔点为 45°C ，而间位和对位硝基苯酚的熔点分别是 96°C 和 114°C 。这是由于间位和对位硝基苯酚中存在着分子间氢键，熔化时必须破坏其中的一部分氢键，所以它们熔点较高；但邻位硝基苯酚中已经构成分子内氢键，不能再构成分子间氢键了，所以熔点较低。

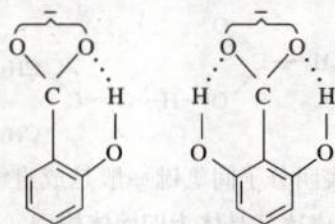
(2) 对溶解度的影响

在极性溶剂里，如果溶质分子与溶剂分子间可以生成氢键，则溶质的溶解度增大。如果溶质分子钳环化，则在极性溶剂里的溶解度减小。例如，对硝基苯酚中 O—H 基，能同水的氧原子缔合成氢键，促使它在水中溶解，因此溶解度相对大，在水蒸气里不挥发。但邻硝基苯酚的 O—H 基，通过氢原子能与其邻位上硝基的氧原子钳环化，却不能再同水的氢原子形成氢键，因此溶解度相对小，而且易被水蒸气蒸馏出去。邻位与对位硝基苯酚在 20°C 的水里的溶解度之比为 0.39。钳环化的化合物在非极性溶剂里，其溶解度与上述情况相反。

(3) 对酸性的影响

如苯甲酸的电离常数为 K ，则在邻位、间位、对位上带有羟基时，电离常数依次为

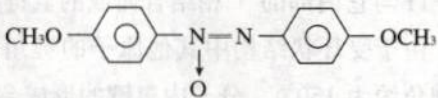
15.9K、1.26K 和 0.44K。如左右两边邻位上各取代一羟基, 则电离常数为 800K。这是由于邻位上的羟基与苯甲酸根生成带氢键的稳定的阴离子, 从而增加了羧基中氢原子的电离度。



12. 液晶

液晶是介于固态和液态之间的流体。以前, 人们认为物质有三种状态, 即固态、液态和气态, 由于液晶的发现, 使人们对于物质的状态有了新的认识。目前已经发现有数千种有机化合物具有液晶态, 其中多数为脂肪族、芳香族和甾族化合物。

表 2-5 液晶的三种类型

液晶类型	代表物
近晶相	油酸铵 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONH}_4$
向列相	对氧化偶氮苯甲醚 
胆甾相	胆甾酶苯甲酸酯 $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

20 世纪 70 年代以来, 液晶已广泛用于许多尖端新技术领域中, 如显示、软件复制以及检测器、感受器等。并还广泛应用于分析化学、合成化学中。



第三章

晶体结构与性质

本章说明

一、教学目标

1. 了解分子晶体和原子晶体的特征，能以典型的物质为例描述分子晶体和原子晶体的结构与性质的关系。
2. 知道金属键的涵义，能用金属键理论解释金属的一些物理性质；能列举金属晶体的基本堆积模型——简单立方堆积、体心立方堆积、六方最密堆积和面心立方最密堆积。
3. 能说明离子键的形成，能根据离子化合物的结构特征解释其物理性质；了解离子晶体的特征；了解晶格能的应用，知道晶格能的大小可以衡量离子晶体中离子键的强弱。
4. 知道分子晶体与原子晶体、离子晶体、金属晶体的结构粒子、粒子间作用力的区别。
5. 在晶体结构的基础上进一步知道物质是由粒子构成的，并了解研究晶体结构的基本方法；敢于质疑，勤于思索，形成独立思考的能力；养成务实求真、勇于创新、积极实践的科态度。

二、内容分析

1. 地位与功能

本章比较全面而系统地介绍了晶体结构和性质，作为本书的结尾章，与前两章一起构成“原子结构与性质、分子结构与性质、晶体结构与性质”三位一体的“物质结构与性质”模块的基本内容。本章首先从人们熟悉的固体出发，把固体分为晶体和非晶体两大类，引出了晶体的特征和晶胞的概念，然后分别介绍了分子晶体、原子晶体、金属晶体和离子晶体四大晶体的结构特征与性质差异。

通过本章的学习，结合前两章已学过的有关物质结构知识，学生能够比较全面地认识物质的结构及结构对物质性质的影响，提高分析问题和解决问题的能力。

2. 内容的选择与呈现

本章依据“物质结构与性质”模块的“主题2 化学键与物质的性质”内容标准中的第1、2、7、8、9条，以及“主题3 分子间作用力与物质的性质”内容标准中的第4条的要求进行内容的选取，同时注意与已有知识的衔接。

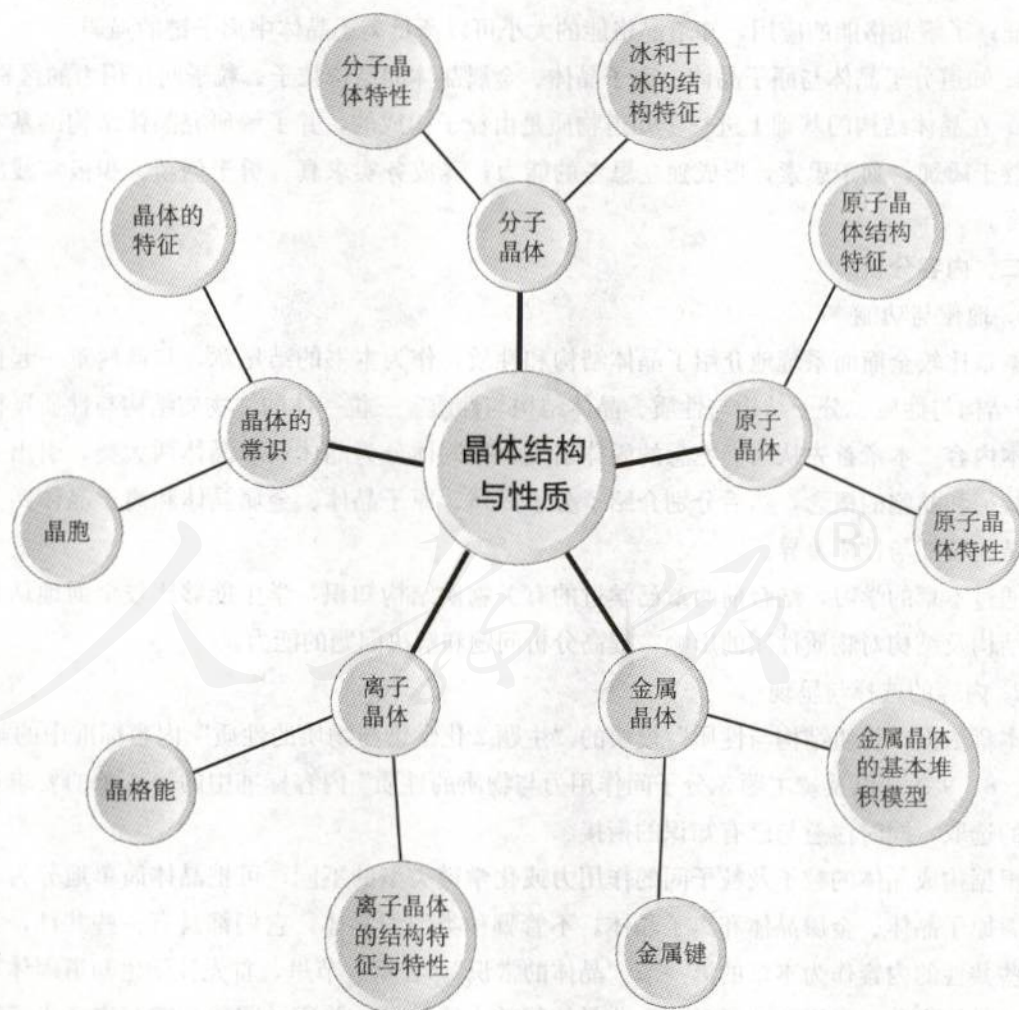
根据构成晶体的粒子及粒子间的作用力或化学键类型的不同，可把晶体简单地分为分子晶体、原子晶体、金属晶体和离子晶体。不管哪种类型的晶体，它们都具有一些共性，我们把这些共性的内容作为本章的第一节“晶体的常识”。在第一节里，首先让学生知道固体有晶体和非晶体之分，然后陈述了晶体和非晶体间的本质差异，并通过图片和实验进一步了解晶体外形。晶胞是描述晶体结构的基本单元，是研究晶体结构的最基本概念，教科书利用图片、

比喻等方式介绍了晶体与晶胞的关系，并通过例子介绍了如何计算晶胞中所含的原子数。

本章从第二节开始的后三节里介绍了四类典型晶体，第二节“分子晶体和原子晶体”分别介绍了分子晶体和原子晶体的结构特征及晶体特性，在陈述分子晶体的结构特征时，以干冰为例，介绍了如果分子晶体中分子间作用力只是范德华力时，分子晶体具有分子密堆积特征；同时，教科书以冰为例，介绍了冰晶体里由于存在氢键而使冰晶体的结构具有其特殊性。在第三节“金属晶体”中，首先从“电子气理论”介绍了金属键及金属晶体的特性，然后以图文并茂的方式描述了金属晶体的四种基本堆积模式。在第四节“离子晶体”中，由于学生已学过离子键的概念，教科书直接给出了 NaCl 和 CsCl 两种典型离子晶体的晶胞，然后通过“科学探究”讨论了 NaCl 和 CsCl 两种晶体的结构；教科书还通过例子重点讨论了影响离子晶体结构的几何因素和电荷因素，而对键性因素不作要求。晶格能是反映离子晶体中离子键强弱的重要数据，教科书通过表格形式列举了某些离子晶体的晶格能，以及晶格能的大小与离子晶体的性质的关系。

关于章图和节背景图的说明：①本章章图由一幅主图和三幅小图组成，主图为自然界中多种矿石的组图；三幅小图分别是：金刚石晶胞；冰花；钻石。②节背景图是溶洞及石笋。

3. 内容结构





三、课时建议

第一节 晶体的常识	2 课时
第二节 分子晶体与原子晶体	3 课时
第三节 金属晶体	3 课时
第四节 离子晶体	2 课时
复习与机动	4 课时
全书总复习	4 课时

教学建议

第一节 晶体的常识

一、教学设计

本节从实验室常见的固体引入,介绍了自然界中绝大多数固体都是晶体,晶体与非晶体的本质区别和性质上的差异。晶体呈现多面体的外形是由于晶体中的粒子在微观空间里呈现周期性有序排列的结果。通过以铜晶体和铜晶胞为例,介绍了晶胞的概念和晶胞与晶体的关系。教学时要注意运用多种教学媒体帮助学生理解教学内容,并让学生主动参与学习活动。

教学重点:

1. 晶体、晶胞的概念;
2. 晶体与非晶体的本质区别和性质上的差异。

教学难点:

1. 晶胞的结构;
2. 晶胞与晶体的关系。

具体教学建议:

1. 利用具体的实物和图片进行教学。例如,展示一些实验室常见的晶体实物:食盐、蓝矾、明矾、硝酸钾等;展示一些非晶体实物:玻璃、松香、塑料;引导学生观察本章章图中的各种矿石的彩色图片等。

2. 运用观察、分析、对比、讨论等教学策略引导学生自主学习。例如,通过对晶体实物、模型,以及教科书中的图 3-4、图 3-5 的观察分析,引导学生自主讨论为什么晶体呈现多面体外形?晶体有什么性质?怎样鉴别晶体与非晶体?等等。

3. 通过实验帮助学生了解得到晶体的一般途径。例如,碘的升华实验和硫酸铜晶体的制备实验等。

4. 充分利用多媒体课件和形象比喻等教学方式。例如,利用多媒体课件演示一些晶胞;把晶体与晶胞的关系比喻:如果我们把一块大晶体敲碎,可以得到许多大小不同的小块,这许多小块与大晶体具有相同的形状,如果把小块继续不停地敲碎,最后可以得到晶体的基本单元,即晶胞;大晶体可以看成是许多这样的重复单位重叠起来形成的,或看作是数量巨大

的晶胞“无隙并置”而成，好像蜂室与蜂巢的关系。

教学方案参考

【方案 I】问题解决学习晶体与非晶体

创设问题情景：(1) 观察本章章图中的各种矿石的彩色图片；(2) 展示实验室常见的各种晶体实物；(3) 应用多媒体课件展示 NaCl、CO₂、金刚石等晶体的微观结构示意图；展示教科书中的图 3-4 晶体 SiO₂ 和非晶体 SiO₂ 的示意图。

提出问题：(1) 什么是晶体？什么是非晶体？(2) 晶体有什么特点和性质？(3) 晶体和非晶体的本质区别是什么？

问题解决：通过学生的观察、思考、分析，结合学生已有的知识和经验，以解决问题为主线，引导学生积极、主动地参与问题解决的全过程。关注学生在问题解决过程中的情感体验，注重通过问题解决使学生获取知识、了解科学方法及探索晶体结构的价值和意义。

总结归纳：通过问题解决，运用比较、分类、抽象、概括的教学策略，引导学生自己总结出晶体的概念和性质、晶体和非晶体的本质区别。

反思评价：通过“学与问”的讨论，结合实验 3-1，引导学生应用晶体的概念和性质，总结获得晶体的方法，并能列举鉴别晶体的方法。

【方案 II】自学讨论学习晶胞

创设问题情景：多媒体课件演示 NaCl、CsCl、干冰、金刚石的晶胞结构示意图，或展示这些晶胞的实物模型，使学生深入了解晶胞的空间结构特征。

自学讨论：(1) 自学教科书中有关晶胞的内容；(2) 思考并讨论下列问题：①怎样描述粒子在微观空间的排列？晶体和晶胞有什么关系？②观察、分析教科书中的图 3-8，处于晶胞中不同位置的粒子，对整个晶胞的贡献是多少？

总结讲述：在学生讨论交流的基础上，教师总结归纳，得出晶胞的定义，晶胞中的粒子与晶胞关系，并形象说明晶胞与晶体的关系。

应用反馈：通过“学与问”的思考与讨论，使学生了解确定一个晶胞中平均所含粒子个数的方法。

二、活动建议

【实验 3-1】

1. 先引导学生观察碘的颜色、光泽和晶体形状。
2. 按教科书的要求和实验步骤完成实验，注意观察烧杯内发生的变化，表面皿底部生成晶体的形状（现象：烧杯内有紫色蒸气产生，表面皿底部有紫黑色晶体生成）。
3. 结合该实验，可以展示从熔融态结晶出来的硫的晶体和从硫酸铜饱和溶液中析出的硫酸铜晶体。由学生总结出得到晶体的三种途径：(1) 熔融态物质凝固；(2) 凝华；(3) 结晶。

三、问题交流

【学与问 1】

1. 晶体与非晶体的根本区别在于构成固体中的粒子在微观空间里是否呈现周期性的有序排列。观察教科书中的图 3-5 玻璃的结构示意图，构成玻璃的粒子无周期性的排列，是无序的，所以玻璃是非晶体。
2. 利用晶体与非晶体的性质差异来鉴别玻璃和宝石。宝石是晶体，具有固定的熔点和各



向异性,可用硬度、熔点、折光率等性质来鉴别宝石。

(1) 可观察宝石的形状,具有多面体的外形;实验它的硬度,可在玻璃上划出痕迹,初步确定它是晶体;

(2) 可利用宝石的折光率鉴别;

(3) 可利用 X-射线衍射仪鉴别。

【学与问 2】

问题给出了金属钠、金属锌、碘、金刚石的晶胞示意图,要求确定每个晶胞中平均所含原子的个数,这是学习有关晶体常识的一个难点,最重要的是学生要培养空间想象力。开始可借助于模型分析,慢慢再建立模型想象。

(1) 所有晶胞都是平行六面体,晶体可以看作是晶胞在三维空间里共面堆积而成。每个晶胞的上、下、左、右、前、后共有六个与之共面的晶胞。处于晶胞顶点的粒子,同时为 8 个晶胞所共有,每个粒子只有 $1/8$ 属于这个晶胞;处于棱上的粒子,同时为 4 个晶胞所共有,每个粒子只有 $1/4$ 属于这个晶胞;处于面上的粒子,同时为两个晶胞所共有,每个粒子只有 $1/2$ 属于这个晶胞;处于晶胞内部的粒子,则完全属于这个晶胞。

(2) 应用以上方法,便可确定四种晶胞中平均所含原子(或分子)个数。

金属钠: $8 \times 1/8 + 1 = 2$ 金属锌: $8 \times 1/8 + 1 = 2$

碘: 所含碘原子为 $2 \times [8 \times 1/8 + 6 \times 1/2] = 8$

金刚石: 一个晶胞平均所含碳原子数为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 = 8$

四、习题参考答案

1. 晶体与非晶体的本质区别在于构成固体的粒子在微观空间里是否呈现周期性的有序排列。

2. 区分晶体与非晶体的最科学的方法是对固体进行 X-射线衍射实验。

3. (1) 顶点: $8 \times 1/8 = 1$ 面心: $6 \times 1/2 = 3$ 所含原子数为 $1 + 3 = 4$

(2) 顶点: $8 \times 1/8 = 1$ 面心: $6 \times 1/2 = 3$ 体内: 4

所含原子数为 $1 + 3 + 4 = 8$

(3) 顶点: $8 \times 1/8 = 1$ 面心: $6 \times 1/2 = 3$ 所含原子数为 $3 \times [1 + 3] = 12$

4. 2 种

第二节 分子晶体与原子晶体

一、教学设计

本节首先介绍了分子晶体的物理性质的特性,然后以冰和干冰为例介绍了物质结构与性质之间的关系、分子间作用力对物质状态的影响等。

在介绍原子晶体时,从生活中比较熟悉的金刚石入手,从原子间的相互连接方式认识原子晶体和原子晶体的特性。在教学时要注意归纳对比,在学习完分子晶体和原子晶体的结构特点及其性质的一般特点后,让学生理解分子晶体和原子晶体的晶体类型与性质之间的关系,注意区别二者的差别。

教学重点:

1. 分子晶体、原子晶体的概念；
2. 晶体类型与性质之间的关系；
3. 氢键对物质物理性质的影响。

教学难点：

1. 分子晶体、原子晶体的结构特点；
2. 氢键对冰晶体结构和性质的影响。

具体教学建议：

1. 如何理解氢键对分子晶体结构的影响是本节的难点，可以利用物理现象（如冰浮于水上而干冰沉于水中）和物理性质（如冰、干冰和水的密度），使学生对冰和干冰的物理性质上的差异有所认识，并结合氢键和分子间作用力的区别尝试进行解释。干冰和冰的晶体结构特点是分子晶体结构中的普遍性和特殊性，由于冰中氢键的方向性决定了冰晶体的结构特点有其特殊性。氢键的作用力大于分子间的范德华力，所以冰和干冰的性质存在差异。

2. 对于原子晶体的教学，可要求学生注意从分子晶体和原子晶体的不同点加以分析，可以利用金刚石的多媒体课件或立体模型，组织学生认识原子晶体与分子晶体的区别。

3. 哪些晶体是分子晶体？哪些晶体是原子晶体？可以结合元素周期表的内容，找出易形成分子晶体或原子晶体的元素在元素周期表中的大致位置。

教学方案参考

【方案 I】阅读讨论学习分子晶体

创设问题情景：讨论雪花、冰糖、食盐、水晶和电木这些固体是否属于晶体？若不是晶体，请说明理由。

交流讨论：雪花、冰糖、食盐、水晶都是晶体；电木（酚醛树脂）不属于晶体，它是高分子聚合物，没有固定的熔、沸点。

模型展示：展示 I_2 、 CO_2 的分子结构模型，让学生认真观察，找出两种分子晶体模型中的共同点。（或者使用多媒体课件进行演示）

提出问题：在教科书的表 3-2 中，水的相对分子质量小于硫化氢的相对分子质量，为什么水的熔点却高于硫化氢的熔点呢？

阅读讨论：引导学生阅读教科书的相关内容，组织学习小组进行交流讨论，然后进行全班的交流讨论。

归纳总结：明确分子间作用力对物质的状态的影响，知道氢键的存在对物质性质的影响，认识到哪些晶体是分子晶体。

评价反馈：描述 CO_2 的分子结构特点，对比冰和干冰的物理性质不同，说明氢键的存在对物质结构与性质的影响。

【方案 II】模型探究学习原子晶体

提出问题：碳元素和硅元素处于元素周期表中同一主族，为什么 CO_2 晶体的熔、沸点很低，而 SiO_2 晶体的熔、沸点很高？

回忆复习：回忆 CO_2 的分子晶体结构特点，复述分子晶体的组成粒子和分子间的相互作用。

模型展示：展示金刚石晶体的结构模型，认真对比原子晶体和分子晶体在晶体结构上的



不同点。

模型探究：分学习小组探究 CO_2 和金刚石的晶体模型的特点，从各自的视角观察两种晶体在结构上的差异。

交流讨论：固态 CO_2 是分子晶体， CO_2 之间存在分子间作用力，这种分子间作用力很弱，较容易破坏它使晶体变成液体或气体，故 CO_2 晶体的熔、沸点很低。 SiO_2 是原子晶体，晶体中不存在 SiO_2 分子，每一个硅原子和四个氧原子形成 4 个共价键，每一个氧原子和 2 个硅原子结合。由于晶体是由硅原子和氧原子按 1:2 的比例通过共价键结合形成的立体网状的晶体，破坏这些共价键需要很高的能量，故 SiO_2 晶体的熔、沸点很高。

问题总结：明确形成原子晶体的粒子及粒子间的相互作用是什么？认识到哪些晶体是原子晶体？

评价反馈：组织学生思考与交流“学与问”。

【方案Ⅲ】总结对比学习原子晶体和分子晶体的差异

创设情景：自然界中有很多晶体存在，它们有不同的光泽、不同的外观，还有不同的熔、沸点和硬、密度，千变万化的晶体世界是由于晶体的不同的结合方式而产生性质上的差异性。通过调查和对比认识 CO_2 和 SiO_2 物理性质的不同。

学生调查：查找资料，以数据说明 CO_2 和 SiO_2 物理性质的不同。阅读教科书中的相关内容，从结构决定性质的角度出发，探讨两者物理性质不同的原因。

课堂交流：分学习小组通过自制模型或采用多媒体课件的方式展示本小组的学习成果。

提出问题：同为分子晶体，水和硫化氢的性质为什么也有较大的差异？

阅读理解：明确氢键的存在对物质性质的影响。

总结对比：分子晶体有什么特点？哪些晶体是分子晶体？原子晶体有什么特点？哪些晶体是原子晶体？氢键对分子晶体的结构与性质有何影响？列表对比分子晶体和原子晶体的特点。

二、活动建议

【补充实践活动】

1. 查阅相关资料，了解一些晶体的物理性质的相关数据。如水、干冰、硫化氢、金刚石、二氧化硅的熔点、沸点和硬度等数据。
2. 利用互联网查找有关冰、干冰、金刚石和二氧化硅的晶体结构模型的三维立体图片或动画。
3. 在教师的指导下利用球棍或橡皮泥和牙签等，制作冰、金刚石和二氧化硅的立体模型。

三、问题交流

【学与问】

1. 由于金刚石、硅和锗的晶体都是原子晶体，形成晶体的粒子均为原子，粒子间的相互作用是共价键，所以熔、沸点和硬度的大小由共价键的强弱决定。由于碳、硅、锗三种原子的半径依次增大，各个原子之间的共价键的键长依次增大，键的强度依次减弱，所以金刚石、硅和锗的熔点和硬度依次下降。

2. 此说法不对。“具有共价键”并不是原子晶体判定的唯一条件，分子晶体的分子内部也有共价键，如冰和干冰晶体都是分子晶体，但 H_2O 和 CO_2 中存在共价键。对原子晶体的认识除了要求“具有共价键”外，还要求形成晶体的粒子是原子。

四、习题参考答案

1. 分子晶体 原子晶体
2. 分子晶体 原子晶体
- 3.

晶体类型	分子晶体	原子晶体
组成粒子	分子	原子
粒子间的作用	分子间作用力	共价键

4. 只认识到冰中含有共价键（即氢元素和氧元素之间的共价键），而没有认识冰晶体中水分子与其他水分子之间的作用力是范德华力和氢键，不是化学键，所以误认为冰是原子晶体。

5. 属于分子晶体的有：干冰、冰、硫黄、 C_{60} 、碘、白磷、苯甲酸、稀有气体的晶体、氧的晶体、氮的晶体；

属于原子晶体的有：金刚石、石英、金刚砂。

6. 参照教科书图 3-14 制作。

*7. 要数出一个 CO_2 周围紧邻多少个 CO_2 ，可以以教科书图 3-12 中的任一顶点为体心在其周围“无隙并置”八个 CO_2 晶胞，周围紧邻的 CO_2 分子数为 12 个。

或利用晶胞进行数学计算：与任意顶点 CO_2 紧邻的 CO_2 是该顶点所处面的面心，共有三个分子。若以该顶点形成立方体，则需要八个与此相同的晶胞，则由 $3 \times 8 = 24$ 个紧邻 CO_2 ，但每一个 CO_2 都属于两个晶胞，所以总数应为 $24 \div 2 = 12$ 个。

第三节 金属晶体

一、教学设计

在学习了分子晶体、原子晶体之后，本节介绍了有关金属晶体的知识，列举了金属晶体的几种基本堆积模型。教学时要注意引导学生比较金属晶体与分子晶体、原子晶体在晶体结构上的区别和性质上的差异，从晶体结构的微观视角去解释物质的物理性质，感受科学的魅力，并注意培养学生严谨求实的科学态度和分析问题、解决问题的能力。

教学重点：

1. 金属键的涵义；用“电子气理论”解释金属的一些物理性质；
2. 金属晶体的 4 种基本堆积模型。

教学难点：金属晶体的 4 种基本堆积模型。

具体教学建议：

1. 可以展示一些常见的金属，如铁、铜、铝、镁、锌等，引导学生总结出金属的通性（具有金属光泽、导电导热性、延展性等）。然后提出一系列驱动性问题，例如，为什么金属会有一些共同的性质？为什么金属的物理性质与分子晶体、原子晶体的性质有非常明显的区别？金属晶体的结构与分子晶体、原子晶体的结构有什么差异呢？等等。让学生深入思考，激发他们对金属结构的猜想。

2. 可以从金属原子结构的视角去认识金属键的本质。金属原子的价电子比较少，有易失



去价电子的性质。在金属晶体中,每个金属原子都有机会失去价电子成为金属阳离子,每个阳离子都有机会结合价电子成为金属原子,这些价电子被许多原子或离子所共有,从而把所有的金属原子维系在一起。

3. 运用问题解决的教学策略,引导学生应用金属键理论解释金属的通性。如引导学生观察、分析教科书中的图 3-20、图 3-21,再用多媒体课件演示金属在导电、导热时金属晶体中粒子的运动情况,以及金属在受到外力时的变化情况。然后提出一些问题让学生讨论解决,例如:(1)构成金属晶体的粒子有哪些?(2)金属导电与电解质在熔融状态下导电、电解质溶液导电有什么不同?(3)金属在导热过程中粒子的运动情况如何?热量是通过什么方式传递的?(4)金属在受到外力时为什么不易断裂?其晶体结构是如何变化的?

通过分析、思考、讨论、质疑、评价,在不断发现问题和解决问题的过程中逐渐认识金属晶体结构与性质的关系,既把解决问题的结果升华为具体掌握的知识,又提高了学生分析问题、解决问题的能力。

4. 充分利用多媒体课件展示金属晶体的 4 种基本堆积模型,或让学生亲手制作金属晶体的 4 种基本堆积模型,引导学生自己总结出金属晶体的 4 种基本堆积模型的结构特点,并比较它们的配位数、原子的空间利用率、堆积方式和晶胞的区别。

教学方案参考

【方案 I】问题解决学习金属键

创设问题情景:(1)展示一些常见的金属;(2)师生共同总结金属的物理通性。

提出问题:见具体教学建议 1 中的驱动性问题。

分析探究:(1)用多媒体课件展示金属晶体的电子气理论示意图;(2)引导学生从金属原子结构的特点认识金属键的本质。讨论:金属晶体中的原子是怎样结合在一起的?金属原子之间能否形成稳定的共价键或离子键?(3)引导学生应用金属键理论解释金属的物理通性;(4)鼓励学生大胆猜想,积极发表自己的意见。

总结归纳:在总结讨论的基础上,归纳金属键的本质。

反馈应用:见具体教学建议 3 中的问题。

【方案 II】模型制作学习金属晶体的原子堆积模型

创设问题情景:用多媒体课件演示金属晶体的堆积方式。

提出问题:(1)金属原子在形成晶体时有几种堆积方式?(2)非密置层堆积与密置层堆积的方式有什么不同?(3)哪种堆积方式使一定体积内含有的原子数目最多?

模型制作:结合多媒体课件的演示及教科书中图 3-22、3-23、3-24、3-25 的图示,根据教科书中的“学与问”,动手制作金属原子在三维空间中的堆积情况。

评价总结:结合制作和讨论,引导学生自己总结出金属晶体的 4 种基本堆积模型的结构特点,了解它们堆积方式的区别;列表比较金属晶体的 4 种基本堆积模型的结构特点和区别(参考教科书中本节的资料卡片 1)。

二、活动建议

【实践活动】

(1)取 26 个实物球体,按密置层方式排列,把 7 个球体粘在一起(做 2 个),称为 B;把 3 个球体粘在一起(做 4 个),称为 A(其中一个称为 C)。

(2) 参照教科书中图 3-25, 把三层球体按 ABA 的方式堆积, 把上层球体放入下层球体的凹穴中, 这种堆积方式称为六方最密堆积; 把三层球体按 ABC 方式堆积, 同样把上层球体放入下层球体的凹穴中, 这种堆积方式称为面心立方最密堆积。

(3) 六方最密堆积和面心立方最密堆积都是金属晶体的最紧密堆积, 配位数均为 12, 空间利用率为 74%。但所得晶胞的形式不同。六方最密堆积每个晶胞含有 2 个原子, 面心立方最密堆积每个晶胞含有 4 个原子。

三、问题交流

【学与问 1】

(1) 取 16 个直径相等的球体 (可用容易得到的一些代用品, 如泥球、玻璃球或药丸等), 在平面上排成一正方形, 每排都有 4 个球体。在这种放置方式中, 每个球体周围都有 4 个球体与其紧密接触, 得到配位数为 4 的放置方式, 称为非密置层放置。

(2) 同样取 16 个球体, 在平面上也排成 4 排, 第二排球体排在第一排球体的间隙中, 每排均照此方式排列。在这种放置方式中, 每个球体周围都有 6 个球体与其紧密接触, 得到配位数为 6 的放置方式, 称为密置层放置。

除上述两种紧密接触的放置方式外, 没有第三种方式。

【学与问 2】

(1) 取 8 个直径相等的球体, 每 4 个球体按非密置层放置并粘在一起; 在三维空间里, 把两层球体按球体在同一直线上堆积, 形成一立方体, 这种堆积称为简单立方堆积。每个晶胞含有 1 个原子。

(2) 取 12 个直径相等的球体, 每 4 个球体按非密置层放置并粘在一起, 把上层球体放在下层球体形成的凹穴中, 每层均照此方式堆积, 这种堆积方式称为体心立方堆积。形成的晶胞也是一立方体, 每个晶胞含有 2 个原子。

非密置层在三维空间里的紧密接触除上述两种方式外, 没有第三种方式。

四、习题参考答案

1. D 2. C 3. B

4. 电子气理论认为金属键是金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块晶体的“电子气”, 被所有原子所共有, 从而把所有的金属原子维系在一起形成了金属键。

金属晶体里的自由电子在外加电场作用下作定向移动, 形成电流, 因此金属具有导电性; 当金属某部分受热时, 该区域的电子运动加剧, 通过碰撞, 电子将能量传递给金属原子或离子, 这样能量从温度高的区域传递到温度低的区域, 因此金属具有导热性; 当金属受到外力时, 晶体中的原子层就会发生相对滑动, 并不会改变原来的排列方式, 金属键并没有被破坏, 所以虽然发生了外形的变化, 但不会断裂, 具有延展性。

5. (1) Ne (2) Cu (3) Si

6.

堆积方式	空间利用率	配位数	晶胞
体心立方堆积	68%	8	见教科书中本节的资料卡片 1
六方最密堆积	74%	12	
面心立方最密堆积	74%	12	



第四节 离子晶体

一、教学设计

本节直接给出氯化钠和氯化铯的晶胞，然后在科学探究的基础上介绍影响离子晶体结构的因素，紧接着介绍了晶格能的概念及应用。教学时要注意引导学生自主探究学习，通过制作典型的离子晶体模型来进一步理解离子晶体结构特点，通过具体的例子说明晶格能的大小与离子晶体性质的关系。

教学重点：

1. 离子晶体的物理性质的特点；
2. 离子晶体配位数及其影响因素；
3. 晶格能的定义和应用。

教学难点：

1. 离子晶体配位数的影响因素；
2. 晶格能的定义和应用。

具体教学建议：

1. 在化学2中已学习过离子键和离子化合物的概念，因此，教科书直接给出氯化钠和氯化铯的晶胞，可以把离子晶体的结构与分子晶体和原子晶体进行对比，掌握离子晶体中的粒子和粒子间作用力的特点。

2. 离子晶体中离子的配位数的探究，可以通过氯化钠和氯化铯的晶体结构模型，或通过教科书中的图3-27、3-28进行课堂讨论。

3. 离子晶体的物理性质的教学可以通过列表方式与分子晶体和原子晶体的物理性质进行对比。

4. 晶格能的教学可以引导学生阅读表格，分析表格中数据的特点及其原因，并利用晶格能的数据大小进行离子晶体特性的判断。

教学方案参考

【方案Ⅰ】阅读与探究学习离子晶体

回忆复习：复习组成分子晶体和原子晶体的粒子和粒子间的作用力是什么？它们具有哪些物理特性？

阅读理解：阅读教科书有关离子晶体的概念及离子晶体的物理性质，参照本章归纳与整理中的第四点的表格形式对比分子晶体、原子晶体、金属晶体和离子晶体。

模型展示与探究：展示氯化钠和氯化铯的晶胞模型，数出氯化钠和氯化铯的晶胞中阴阳离子配位数各是多少，完成教科书中的表3-4；利用教科书中的表3-5、表3-6进行探究活动。

阅读理解：在教师的指导下，阅读理解影响离子晶体结构的几何因素、电荷因素的相关内容，并展示CaF₂的晶体结构模型或演示多媒体课件帮助学生理解。

【方案Ⅱ】对比讨论学习离子晶体

模型展示：展示CO₂、金刚石、NaCl的晶体结构模型或演示多媒体课件，观察对比三种晶体模型的各自特点。

分组讨论：分学习小组讨论三种晶体模型的各自特点，进行小组内交流，形成小组观点，进行全班交流。

列表对比：参照本章归纳与整理中的第四点的表格形式对比原子晶体、分子晶体、金属晶体和离子晶体。

“模型展示与探究”“阅读理解”同【方案I】。

【方案III】观察表格学习晶格能

阅读理解：阅读教科书相关内容，理解晶格能的概念。

观察表格：引导学生观察教科书中的表3-8，能得出什么结论？为什么？观察教科书中的表3-9，能得出什么结论？为什么？

交流讨论：分学习小组进行讨论，把各自观察表格得出的结论进行小组内交流，形成小组观点，进行全班交流。

问题总结：影响晶格能大小的原因有哪些（可以从离子半径和离子所带电荷数进行分析）？晶格能大小与离子晶体的性质有什么关系？

二、活动建议

【科学探究】

1. NaCl 和 CsCl 晶体中阴、阳离子的配位数

离子晶体	阴离子的配位数	阳离子的配位数
NaCl	6	6
CsCl	8	8

2. NaCl、CsCl 中正、负离子半径比和配位数

NaCl	CsCl
$r_+/r_- = 0.52$	$r_+/r_- = 0.93$
C. N. = 6	C. N. = 8

三、习题参考答案

1. B 2. C 3. D

4. 利用影响离子晶体结构的几何因素解释，参见活动建议中的【科学探究】。

5. 分子晶体：水、蔗糖；

原子晶体：石英、金刚砂；

金属晶体：铁；

离子晶体：氯化铯、氯酸钾、高锰酸钾。

6.

晶体类型	分子晶体	原子晶体	金属晶体	离子晶体
结构粒子	分子	原子	原子（或离子）和自由电子	阴离子和阳离子
粒子间作用力	分子间作用力	共价键	金属键	离子键

7. 离子晶体和原子晶体的晶体类型不同，使它们的性质存在很大差异。在离子晶体中，构成晶体的粒子是阴、阳离子，阴、阳离子间通过离子键相互作用；而在原子晶体中，构成晶体的粒子是原子，原子间以较强的共价键相互作用，而且形成空间网状结构。因此，属于



离子晶体的食盐的摩氏硬度和属于原子晶体的石英的摩氏硬度存在很大差异。

8. 晶格能的大小与离子带电量成正比, 与离子半径成反比。

复习题参考答案

1. A 2. A 3. C 4. C 5. A 6. D 7. C (提示: X 是原子序数为 8 的 O, Y 是原子序数为 14 的 Si) 8. D

9. HF 晶体中有氢键存在, 所以 HF 的熔点反常。

10. 硫粉为分子晶体。

11. 干冰融化时只破坏 CO_2 间的分子间作用力, 并不破坏 CO_2 内的共价键, 即 $\text{C}=\text{O}$ 。

12. 在冰的晶体中存在氢键, 由于氢键的存在迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的 4 个相邻水分子相互吸引。这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高, 留有相当大的空隙。当冰刚刚融化为液态水时, 热运动使冰的结构部分解体, 水分子间的空隙减小, 密度反而增大, 当超过 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于热运动加剧, 分子间距离加大, 密度又渐渐减小, 因此, 水的密度在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最大。

水的这一特殊性对于生命的存在有着决定性的意义。若冰的密度比液态水的密度大, 地球上的所有水体在冬天结冰时, 会把所有水生生物冻死。

13. 原因在于钠的卤化物均为离子晶体, 具有高熔点; 硅的卤化物均为分子晶体, 具有低熔点。

* 14. (略)

教学资源

1. 晶体学的主要分支

晶体学是一门庞大的学科, 它由晶体学经典理论 (如几何晶体学)、晶体形貌学、晶体的测定理论与技术 (如 X-衍射晶体学)、晶体物理学 (如晶体光学)、晶体化学 (又称结晶化学)、晶体生长理论与技术 (如晶体制备)、描述晶体学、实际晶体理论与应用等分支组成。

几何晶体学是晶体学的基础理论, 形成于 19 世纪中叶, 以对称性理论 (宏观对称性和微观对称性) 为基础, 包括空间群、晶系、点阵型等。

2. 如何鉴定宝石

宝石有天然的和人工的。如何区别天然的和人工的宝石呢? 比如钻石, 天然与人工的钻石在成分、硬度、密度上都相同, 鉴别难度大。但借助于 X-射线仪可以区别: 人造钻石发黄绿色荧光和磷光, 而天然的钻石发蓝色荧光。钻石是亲油的, 用笔或牙签蘸一点油再涂在钻石表面上, 油会融在钻石表面上, 而假钻石就会呈小油珠。如果往钻石表面蘸水, 水会呈小珠状, 而假钻石的表面水会分散流走。钻石的化学成分是碳。

真假红、蓝宝石也可以区别。一般认为, 红宝石和蓝宝石是仅次于钻石的珍贵宝石, 也是最主要的宝石种类之一。从矿物学观点看, 它们都是刚玉晶体类的矿物, 只是颜色不同而已。所谓红宝石是指具有红宝石质量的红色刚玉; 而蓝宝石的涵义比较广泛, 它包括了除红

色之外的具有宝石质量的任何颜色的刚玉。

真正的红、蓝宝石，属于三方晶系，化学成分是三氧化二铝，和刚玉的化学成分相同。天然红蓝宝石在生长过程中表面可形成大大小小的凹坑；而人工的就没这种现象，但可出现一层又一层的“圆弧形生长线”，如果在宝石表面看到这些线状构造，就可断定这不是真的宝石。此外，天然的红、蓝宝石在结晶过程中，周围有一些其他天然矿物晶体，这些矿物常被包入红、蓝宝石晶体中成为包体。这些包体有两大特点：一是呈带棱角的晶形；二是常按一定方向排列，彼此以 60° 角相交。肉眼观看时，好像红、蓝宝表面有着许多丝状物，这恰恰是真宝石的重要标志。

相反，人造红、蓝宝石中也可出现包体，它的包体不是各种矿物，而是气泡，气泡的出现通常无规律、密集成群，也可孤立出现。

在实验室里可通过光谱仪来鉴定天然和人造的红、蓝宝石。专业技术人员认为，天然红、蓝宝石在分光镜中光谱的蓝色部分可见到波长 450 nm 的黑线，这一定是真的天然红、蓝宝石。如果没有这条吸收黑线，那一定是假货——人造红、蓝宝石。

3. 关于晶胞

(1) 晶胞具有平移性

用锤子轻轻敲击具有整齐外形的晶体（如方解石），会发现晶体劈裂出现的新晶面与某一原晶面是平行的，这种现象叫做晶体的解理性。古人由晶体解理性猜测，晶体是由无数肉眼看不见的，形状、大小、取向相同的微小几何体堆积而成的，后来，这种观念发展成晶胞的概念——整块晶体是由完全等同的晶胞无隙并置地堆积而成的。“完全等同”可从“化学上等同”和“几何上等同”两个方面来理解。“化学上等同”指晶胞里原子的数目和种类完全等同；“几何上等同”既指所有晶胞的形状、取向、大小等同，而且指晶胞里原子的排列（包括空间取向）完全等同。“无隙并置”即一个晶胞与它的相邻晶胞是完全共顶角、共面、共棱的，取向一致，无间隙，从一个晶胞到另一个晶胞只需平移，不需转动，进行或不进行平移操作，整个晶体的微观结构不可区别。晶胞的这种本质属性可归纳为晶胞具有平移性。

[例 3-1] 图 3-1 中的晶胞是指实线小立方体呢还是指虚线大立方体？为什么？

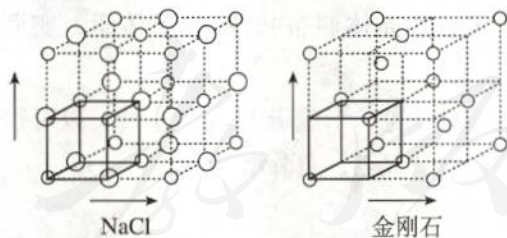


图 3-1 哪个是氯化钠晶胞？哪个是金刚石晶胞？

[答] 图 3-1 中的小立方体不具有平移性，因为它与相邻的小立方体并非等同。相反，大立方体才具有平移性，在它的上下左右前后都有无隙并置的完全等同的立方体，只是没有画出来而已，因此大立方体才是晶胞，小立方体不是晶胞。

晶胞具有相同的顶角、相同的平行面和相同的平行棱是晶胞平移性这一本质特征的必然推论。这里的所谓“相同”，包括“化学上相同”（原子或分子相同）和“几何上相同”（原子的排列与取向），不具有平移性就不是晶胞。



(2) 晶胞中原子的坐标与计数

原子在晶胞中的位置，科学的表述是原子坐标。坐标必定是对应于一个参考系的术语。晶胞的参考系的原点，习惯上取在晶胞的左-后-下顶角上，并把相交于这个原点的晶胞的三根棱按右手坐标定为 a 、 b 、 c ，通常以向前方（指向观察者）为 $+a$ ，向右为 $+b$ ，向上为 $+c$ （但并非必定如此，这只是大多数情况下的习惯画法， a 、 b 、 c 的指向可以改变，但原点和右手坐标系一般不改变，否则利用计算机程序画晶胞时会出现混乱）。在这样一个坐标系中，原子的坐标就是指向量和 $xa+yb+zc$ 中的 (x, y, z) 三数组的三个数字。例如，原点的坐标是 $0, 0, 0$ ；体心的坐标是 $1/2, 1/2, 1/2$ ；等等。如图 3-2 画了 15 个原子，然而，若考察原子坐标，却只有 4 种原子坐标，可见图中的晶胞只有 4 个原子！

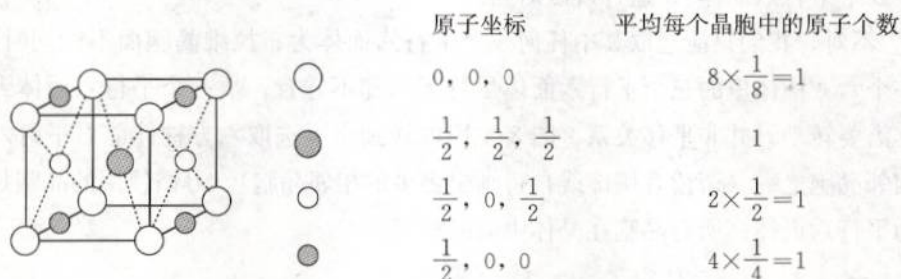


图 3-2 晶胞中的原子坐标与计数举例

请注意：① x 、 y 、 z 三个数的取值范围是 $1 > x(y, z) > -1$ ，不会等于 1 或大于 1，也不会等于或小于 -1，可以简单地记忆为“1 即是 0”；② 由此可见，晶胞的 8 个顶角的坐标是一样的，换句话说，它们是同一个原子。请回过头来看图 3-1。若取实线的小立方体为晶胞，8 个顶角的原子不一样了，可见错了；③ 再细致点，我们可以肯定：若一个原子坐标在晶面上，肯定在晶胞图上可以看见一对（位于平行的两个面上），反过来说，三对面如果都有原子，必定有三个原子坐标，而不是一个原子坐标。同样的道理，如果某原子在晶胞的棱上，在晶胞图上将看到 4 个原子，位于平行的 4 个棱上。反过来说，如果晶胞的 12 根棱上全有原子，肯定不会有相同的坐标，而是有 3 个坐标。

有了原子坐标的概念，数晶胞里的原子数目，变得很简单——有多少种不同的原子坐标，就有多少个原子，至于不同坐标的原子是否同种原子，跟晶胞中有多少个原子毫无关系。

(3) 晶胞不一定都取平行六面体

可以选为晶胞的多面体很多，只要它们可无隙并置地充满整个微观空间，即具有平移性，都可以选取，如图 3-3 所示的五种①。但应强调指出，若不指明，三维的“习惯采用的晶胞”都是平行六面体，即图 3-3 中最左边的一种（二维平面上的晶胞则是平行四边形），叫做布拉维晶胞，即通常所指的晶胞。

① 图 3-3 的五种可无隙并置地填满整个空间的多面体是费多罗夫证明的，可称为费多罗夫体。需补充说明的是，费多罗夫体是拓扑型，只要保持平行面和棱的特征，每一种费多罗夫体的面间度是可任意改变的，例如，图中的六方柱体的底面上三对平行棱的边长不等而成不正的平行六边形，或者柱面与底面的夹角不是 90° 而以其他角度呈斜柱体，都仍可以无隙并置。其他费多罗夫体具有相同的性质。除费多罗夫体外，还有所谓布里渊体，不必是凸多面体，也可被选为描述晶体结构的晶胞，其形状更为复杂多样了。

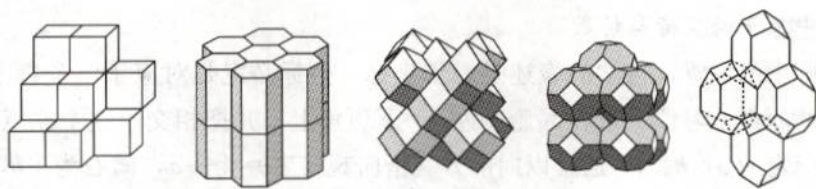


图 3-3 多面体只要可无隙并置地充满整个微观空间，
都可被选为晶胞用，但习用晶胞是平行六面体

[例 3-2] 某些晶体，例如金属镁，在历史上曾用六方柱体作为它的晶胞。图 3-4 用实线画出了这种过时的晶胞。有人说，一个六方柱体晶胞包含三个布拉维晶胞（如图 3-4 中用实线画出了 3 个平行六面体）。这种说法对吗？

[答] 不对。我们只能选取其中任何一个平行六面体为布拉维晶胞而不能同时选三个。因为在同一个六方柱体里的三个平行六面体尽管无隙却不并置，从一个平行六面体到另一个平行六面体需要转动，并非平移关系。图 3-4 用虚线画出了选取六方柱体前右平行六面体为晶胞时的相邻晶胞之一（请读者用虚线自行画出更多的相邻晶胞）。习惯使用的晶胞是布拉维晶胞，必为平行六面体；所有晶胞在晶体中取向相同。

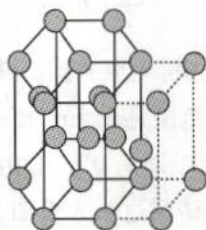


图 3-4 老的六方柱体晶胞和习用晶胞的关系

(4) 素晶胞与复晶胞——体心晶胞、面心晶胞和底心晶胞

晶胞是描述晶体微观结构的基本单元，但不一定是最小单元。晶胞有素晶胞和复晶胞之分。素晶胞，符号 P ，是晶体微观空间中的最小基本单元，不可能再小。素晶胞中的原子集合相当于晶体微观空间中的原子作周期性平移的最小集合，叫做结构基元。复晶胞是素晶胞的多倍体；分体心晶胞（2 倍体），符号 I ；面心晶胞（4 倍体），符号 F ；以及底心晶胞（2 倍体）三种。

体心晶胞的特征是晶胞内的任一原子作体心平移 $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$ 必得到与它完全相同的原子。例如，若晶胞内有一个坐标为 $0, 0, 0$ 的原子（即处于晶胞的顶角），必同时有一个坐标为 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 相同原子（处于晶胞体心）。

检验某晶胞是否体心晶胞的方法很多。（1）如果晶胞中的原子很少，可直接考察它们的原子坐标。例如，若在一个晶胞里只有 2 个原子，一个原子的坐标为 $0, 0, 0$ ，另一个原子的坐标为 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ，而且它们是同种原子，这个晶胞是体心晶胞。若它们不是同种原子，表明不能作体心平移，是素晶胞。（2）将晶胞的框架移至体心，得到的新晶胞与原晶胞毫无差别时，是体心晶胞（为此要在图中按原子的固有排列方式画出更多的原子，而且在移动晶胞框架时不要移动图中的原子）。（3）考察处于晶胞顶角的原子本身以及其周围环境与处于体



心的原子以及周围环境是否相同,如果相同,这种晶胞就是体心晶胞。

[例 3-3] 图 3-5 中哪种晶胞(实线的立方体)是体心晶胞?

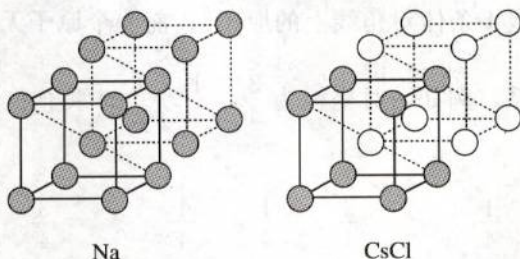


图 3-5 体心晶胞与非体心晶胞的例子

[答] 金属钠的晶胞是体心晶胞而氯化铯是素晶胞。金属钠晶胞中只有 2 个原子,它们的原子坐标分别为 $0, 0, 0$ 和 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 而且它们是同种原子,说明晶胞具有体心平移的特征,故为体心晶胞。氯化铯晶胞虽也有 2 个与金属钠晶胞原子坐标相同的原子,但一个是氯,另一个是铯,不具有平移关系(注:平移关系是平移前后结构不可区分),因此是素晶胞。提请读者注意:我国有许多教科书或教学参考资料,特别是中学高考复习资料,错误地将氯化铯说成体心晶胞,应予纠正。

面心晶胞的特征是可作面心平移,即所有原子均可作在其原子坐标上 $+\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ 的平移而得到周围环境完全相同的原子。如晶胞顶角有一个原子,在晶胞三对平行面的中心必有完全相同的原子(周围环境也相同)。

[例 3-4] 图 3-6 中哪个晶胞是面心晶胞?

[答] 金属铜是面心晶胞; Cu_3Au 是素晶胞。

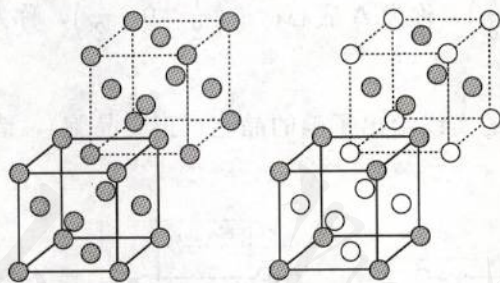


图 3-6 面心晶胞(金属铜)(左)与非面心晶胞(Cu_3Au)(右)举例

[例 3-5] 金刚石、干冰晶胞(如图 3-7)是不是面心晶胞?

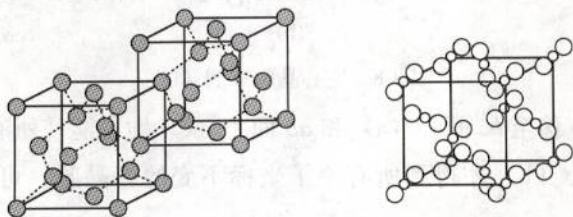


图 3-7 金刚石晶胞(左)和干冰晶胞(右)

[答] 金刚石晶胞中有 8 个原子,它们的原子坐标分别是 $0, 0, 0$ (顶角原子); $\frac{1}{2},$

$\frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (3个面心原子); $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ 和 $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ (4个分处晶胞4条体对角线上的原子); 前4个原子无疑是面心平移关系。后4个原子也是面心平移关系, 例如, 对坐标为 $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ 的原子的坐标上分别加面心平移坐标:

	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
+)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

结果得到另外3个原子的坐标, 可见, 这4个原子也具有面心平移关系, 换言之, 金刚石晶胞的结构基元为2个原子 $(0, 0, 0)$ 和 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 的集合, 这2个原子分别作面心平移, 得到8个原子, 结论: 金刚石晶胞具有面心平移的特征, 是面心晶胞。

干冰晶胞无疑不是面心晶胞。因为该晶胞中有4个取向不同的二氧化碳分子, 它们是不可能进行面心平移的。例如, 顶角二氧化碳分子是一种取向(为什么8个顶角二氧化碳分子的取向必定相同?), 3对面心的二氧化碳分子的取向与顶角二氧化碳分子的取向都不同, 而且它们也互不相同。需提请读者注意的是, 我国大多数学校的干冰晶胞立体模型是错误的, 这些模型中的二氧化碳分子的取向搞错了。

底心晶胞的特征是可作底心平移, 即晶胞中的原子能发生如下平移: $+\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, 称为C底心; $+\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, 称为A底心; $+\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$, 称为B底心。底心平移是指只能发生其中一种平移。

[例 3-6] 图 3-8 中的实线给出了碘的晶胞(正交晶胞), 请问: 它是什么底心晶胞(A、B、C)?

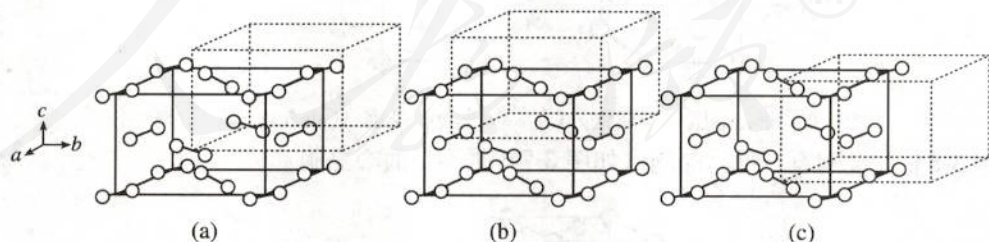


图 3-8 底心晶胞举例 (I_2)

[答] 将晶胞原点移至 bc 面心 (a) 和 ab 面心 (c) 均不能使所有原子坐标不变, 只有将晶胞原点移至 ac 面心 (b) 才得到所有原子坐标不变的新晶胞, 可见碘的晶胞是 B 底心(正交)晶胞。

(5) 布拉维系

平行六面体的几何特征可用边长关系和夹角关系确定。布拉维晶胞的边长与夹角叫做晶



胞参数,其定义如图 3-9 所示(注意不要弄错夹角与边的相互关系)。共有 7 种不同几何特征的(三维)晶胞,称为布拉维系(Bravais system)(如图 3-10),它们的名称、英文名称、符号及几何特征如下:

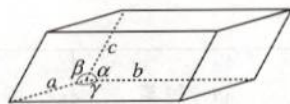


图 3-9 晶胞参数的定义

- 立方 cubic (c) $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (只有 1 个晶胞参数 a 是可变动的)
- 四方 tetragonal (t) $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (有 2 个晶胞参数 a 和 c)
- 正交 orthorhombic (o) $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (有 3 个晶胞参数 a 、 b 和 c)
- 单斜 monoclinic (m) $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ (有 4 个晶胞参数 a 、 b 、 c 和 β)
- 三斜 anorthic (a) $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (有 6 个晶胞参数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 和 γ)
- 六方 hexagonal (h) $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ (有 2 个晶胞参数 a 和 c)
- 菱方 rhombohedral (R) $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$ (有 2 个晶胞参数 a 和 α)

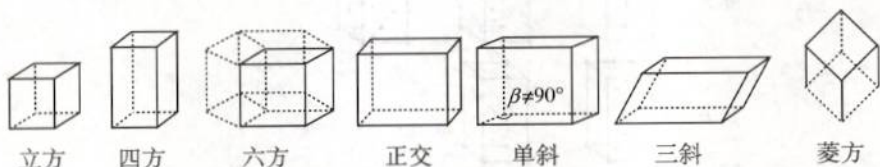


图 3-10 晶胞按平行六面体几何特征的分类——布拉维系

(6) 14 种布拉维点阵型

布拉维系有 7 种不同几何特征的晶胞;晶胞又有素晶胞、体心晶胞、面心晶胞和底心晶胞之分。那么,布拉维系的 7 种晶胞是否都既有素晶胞又有复晶胞呢?19 世纪中叶,法国晶体学家布拉维(Bravais)严密地论证了这个问题,得出结论如下:布拉维系 7 系和晶胞的素、复结合,总共只有 14 种晶胞,如表 3-1 和图 3-11 所示,在晶体学中,称为布拉维点阵型^①。表 3-1 给出了这 14 种晶胞的符号。其中小写字母 c、t、o、m、a、h 是所谓“晶族”(crystal family)的代号,大写字母 P、I、F 分别代表素晶胞、体心晶胞和面心晶胞,A、B、C 代表底心晶胞,R 则只代表布拉维系的菱方晶胞。小写字母和大写字母结合,是一种既涉及布拉维系又涉及素、复的晶胞代号,例如,cP 是素立方晶胞,cI 是体心立方晶胞,等等。这些符号是国际晶体学会组织编写的重要工具书晶体学国际表(1983)推荐的,已广泛应用。

表 3-1 14 种布拉维点阵型

布拉维系	14 种布拉维点阵型				
	P	I	F	A (B、C)	R
立方	cP	cI	cF	—	—
四方	tP	tI	—	—	—
正交	oP	oI	oF	oA (oB、oC)	—

^① 图 3-11 中的每个小黑点是晶胞中的一个结构基元的抽象,叫做点阵点。点阵点的系列叫做点阵。所以图 3-11 叫做点阵型。晶胞的形状与大小与点阵单位的形状与大小完全相等。但晶胞图给出具体的原子而点阵单位图只给出点阵点。注意:晶胞(crystal cell)和点阵单位(lattice unit)在许多文献中是不加区分地混用的。

续表

布拉维系	14 种布拉维点阵型				
	P	I	F	A (B, C)	R
单斜	mP	(mI)	—	mC (…)	—
三斜	aP	—	—	—	—
六方	hP	—	—	—	—
菱方	—	—	—	—	hR

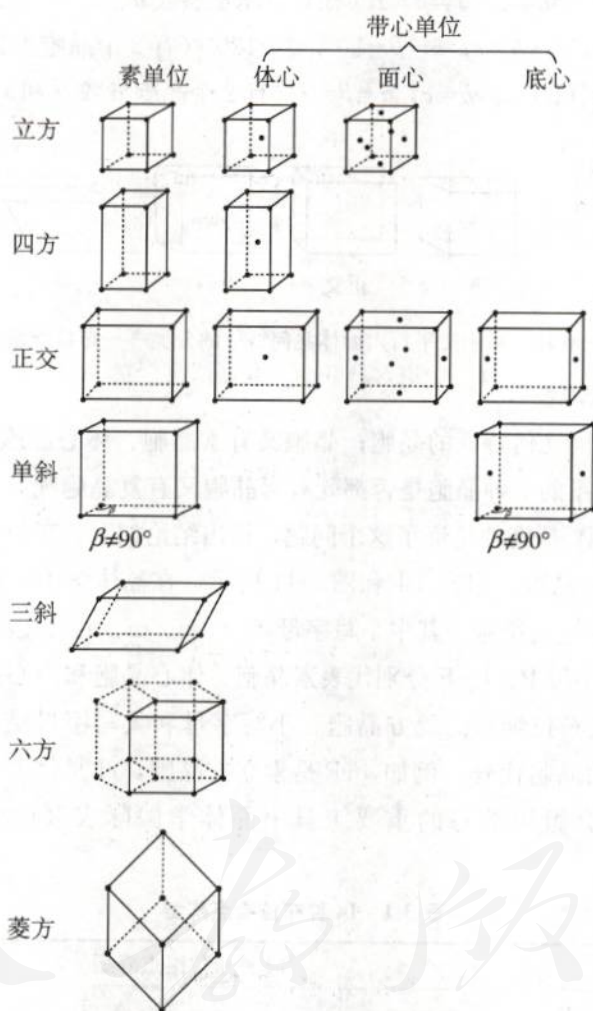


图 3-11 三维点阵的 14 种布拉维点阵型

4. 关于天然气水合物

(1) 什么是天然气水合物?

天然气水合物是一种分子晶体。它由水分子形成的笼子包合天然气分子（主要是甲烷分子）构成。水分子之间存在氢键；天然气分子与水分子之间是范德华力。在外观上，天然气水合物很像冰，存在于海底和冰川底部的沉积物中。从海底或冰川底部开采出来的天然气水合物因气压降低，会放出晶体中天然气分子，可以点燃，因而常简称“可燃冰”。



(2) 天然气水合物是怎样形成的?

目前流行的理论认为,天然气水合物的形成历史久远,是千万年前的海底生物在海底细菌的分解作用下形成甲烷在高压下被冰捕获形成的。科学家假设在液态水中存在这些水合物笼穴晶核,首次建立了水合物是在液态或固态水的表面上吸附而形成的理论。笼穴也许是水凝固时包藏溶解态的客体分子形成的。

(3) 天然气水合物总量有多大?

据估计,天然气水合物中的甲烷的总量按碳计至少为已经发现的所有化石燃料(煤、天然气和石油)中的碳的2倍,1994年估计,按碳计储量为 1.4×10^{17} kg。这种估计也可能仍是保守的。换言之,天然气水合物是蕴藏量最丰富的燃料资源。

(4) 天然气水合物有什么用处?

天然气水合物有望成为21世纪的重要能源。它的利用包括直接用作燃料燃烧取暖或发电,以及用作燃料电池的燃料与氧气反应直接产生电能。近年来,直接用甲烷为燃料的燃料电池的开发得到长足进步,主要是寻找合适的电极反应催化剂(包括性状)。我国海域广阔,近年来已经在南海海底发现了天然气水合物,有望今后在其他海域有更多的发现。

(5) 天然气水合物对环境有无影响?

这尚是一个未解之谜。有人认为,天然气水合物的形成和释放都有可能影响了过去的地球气候。作为温室气体,甲烷比二氧化碳厉害21倍。但现今的大气里甲烷的含量与二氧化碳相比,二氧化碳的含量要高出约200倍。近20年来,大气中甲烷的含量逐年呈增长趋势,今后将如何?也是一个未解之谜。有趣的是,白蚁是甲烷的重要天然来源,而水稻田和饲养反刍类牲畜是甲烷的重要人为来源。但无论如何,控制甲烷的人为来源是今后人类一个重要的工程。

5. 金属键的能带理论

金属键的另一种理论是能带理论。能带理论是分子轨道理论的扩展,要点有:

(1) 原子单独存在时的能级(1s、2s、2p……)在 n 个原子构成的一块金属中形成相应的能带(1s、2s、2p……);一个能带就是一组能量十分接近的分子轨道,其总数等于构成能带的相应原子轨道的总和,例如,金属钠的3s能带是由 n 个钠原子的 n 个3s轨道构成的 n 个分子轨道。通常 n 是一个很大的数值(不难由金属块的体积、密度和原子量估算出来),而能带宽度一般不大于2 eV,将能带宽度除以 n ,就得出能带中分子轨道的能量差,这当然是一个很小的数值,因此可认为能带中的分子轨道在能量上是连续的,参见图3-12。

图3-12表明:一个锂原子有1个2s轨道,2个锂原子有2个2s轨道建造的2个分子轨道,3个锂原子有3个2s轨道建立的3个分子轨道…… n 个锂原子有 n 个2s轨道建立的 n 个连续的分子轨道构成的2s能带。

能带宽度与许多因素有关,它与原子之间的距离有关,也与构成能带的原子轨道的轨道能大小有关。随原子距离渐进,能带变宽,当金属中的原子处于平衡位置,各能带具有一定宽度;原子轨道能大(即外层轨道),能带宽度大;原子轨道能小(即内层轨道),能带宽度小。另外,温度也影响能带宽度。

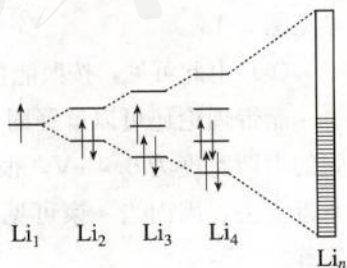


图3-12 金属晶体中的能带模型

(2) 按能带填充电子的情况不同, 可把能带分为满带 (又叫价带)、空带和导带三类——满带中的所有分子轨道全部充满电子; 空带中的分子轨道全都没有电子; 导带中的分子轨道部分地充满电子。例如, 金属钠中的 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 能带是满带, $3s$ 能带是导带, $3p$ 能带是空带。换言之, 金属键在本质上是一种离域键, 形成金属键的电子遍布整个金属, 但其能量不是任意的, 因而它们并非完全自由, 而是处在具有一定能量宽度的能带中。

(3) 能带与能带之间存在能量的间隙, 简称带隙, 又叫“禁带宽度”。有 3 类不同的带隙: 带隙很大、带隙不大、没有带隙 (即相邻两能带在能量上是重叠的)。

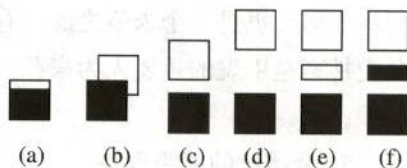
(4) 能带理论对金属导电的解释如下。第一种情况: 金属具有部分充满电子的能带, 即导带, 在外电场作用下, 导带中的电子受激, 能量升高, 进入同一能带的空轨道, 沿电场的正极方向移动, 同时, 导带中原先充满电子的分子轨道因失去电子形成带正电的空穴, 沿电场的负极方向移动, 引起导电。如金属钠的导电便属于此情况, 因为它的 $3s$ 能带是半充满的导带。第二种情况: 金属的满带与空带或者满带与导带之间没有带隙, 是重叠的, 电子受激可以从满带进入重叠着的空带或者导带, 引起导电。如金属镁, 它的最高能量的满带是 $3s$ 能带, 最低能量的空带是 $3p$ 能带, 它们是重叠的, 没有间隔, $3s$ 能带 (满带) 的电子受激, 可以进入 $3p$ 能带 (空带), 向正极方向移动, 同时满带因失去电子形成带正电的空穴, 向负极方向移动, 引起导电。又如, 铜、银、金的导电性特别强, 是由于它们的充满电子的 $(n-1)d$ 能带 (满带) 与半充满的 ns 能带 (导带) 是重叠的, 其间没有间隙, $(n-1)d$ 满带的电子受激可以进入 ns 导带而导电。

(5) 能带理论是一种既能解释导体 (常为金属与合金), 又能解释半导体 (常为半金属及其互化物) 和绝缘体 (大多数典型非金属单质和典型化合物) 性质的理论, 还可定量地计算引入杂质引起的固体能带结构的变化而导致固体性质的变化。简单地说, 按照能带理论, 绝缘体满带与空带之间有很大带隙, 电子不可逾越, 因而不能导电; 典型的半导体 (本征半导体) 的满带与空带之间的带隙较小, 受激电子可以跃过, 当电子跃过满带与空带之间的带隙进入空带后, 空带的电子向正极移动, 同时, 满带因失去电子形成带正电的空穴向负极移动, 引起导电。有的半导体需要添加杂质才会导电。杂质的添入, 本质上是在禁带之间形成了一个杂质能带 (满带或空带), 使电子能够以杂质能带为桥梁逾越原先的禁带而导电, 参见图 3-13。

(6) 由此可见, 按照能带理论, 带隙的大小对固体物质的性质至关重要。

能带理论还可以解释固体的许多物理性质和化学性质。例如, 金刚石的满带与空带之间的带隙宽度为 5.4 eV , 很宽, 可见光的能量大大低于 5.4 eV , 不能使满带的电子激发到空带上去, 因而当一束可见光透过金刚石时不发生任何吸收, 纯净的金刚石呈无色透明; 等等。

(资料 3、5 摘编自北京师范大学等编《无机化学 (上册·第四版)》, 高等教育出版社, 2002 年)



(图中涂黑的部分充满电子)
(a)、(b) 导体, (c) 本征半导体,
(d) 绝缘体, (e)、(f) 掺杂半导体

图 3-13 能带的带隙示意图



6. 金属晶体的结构类型

表 3-2 金属晶体中常见的三种结构类型

三种典型结构类型	体心立方晶胞	面心立方晶胞	六方晶胞
配位数	8	12	12
常见金属晶体结构 (有些金属晶体可能有 两种或三种晶胞)	Li Na K Rb Cs Ca Sr Ba Ti V Nb Ta Cr Mo W Fe	Ca Sr Cu Au Al Pb Ni Pd Pt	Be Mg Ca Sr Co Ni Zn Cd Ti
结构示意图			
空间利用率	68%	74%	74%
堆积形式	体心立方堆积	(面心) 立方最密堆积	六方最密堆积

7. 离子晶体中离子的配位数

与中心离子(或原子)直接成键的离子(或原子)称为配位离子(或原子)。配位离子(或原子)的数目称为配位数,如在氯化钠晶体中,钠和氯的配位数都是6。离子晶体是通过离子键结合而成的,离子键的一个特点是没有方向性。离子是一个带电的质点(近似地认为是球体),根据静电学理论,它在各个方向上的静电效应是等同的。离子键的另一个特点是没有饱和性。只要离子附近空间条件许可,每一个离子就有可能吸引尽量多的带相反电荷的离子。虽然离子键没有饱和性,但是离子的配位数并不是任意的。事实上,离子晶体中每种离子都有一定的配位数。

因为离子键没有方向性,所以离子的电荷不影响配位数。阴、阳离子的半径比值(r^+/r^-)影响配位数的多少,半径比值越大,配位数就越大。

配位数	4	6	8
半径比	0.2~0.4	0.4~0.7	0.7~1.0
空间构型	ZnS	NaCl	CsCl

此外,化合物的组成比,也是影响配位数的一个重要因素。

8. 离子晶体的简单结构类型

组成比为1:1的离子晶体称为AB型离子晶体,它是离子晶体中最简单的一类。AB型离子晶体最常见的基本结构有NaCl型、CsCl型和ZnS型。

(1) NaCl型

NaCl型离子晶体中,每个离子被6个带相反电荷的离子包围,阴离子和阳离子的配位数都为6。常见的NaCl型离子晶体有碱金属元素(铯除外)的卤化物、银的卤化物(碘化银除外)、碱土金属元素(铍除外)的氧化物、硫化物和硒化物的晶体等。

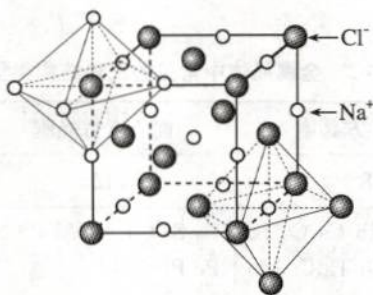


图 3-14 NaCl 型晶体结构

(2) CsCl 型

CsCl 型离子晶体中，每个离子被 8 个带相反电荷的离子包围，阴离子和阳离子的配位数都为 8。常见的 CsCl 型离子晶体有铯的卤化物（氟化物除外）、TlCl 的晶体等。

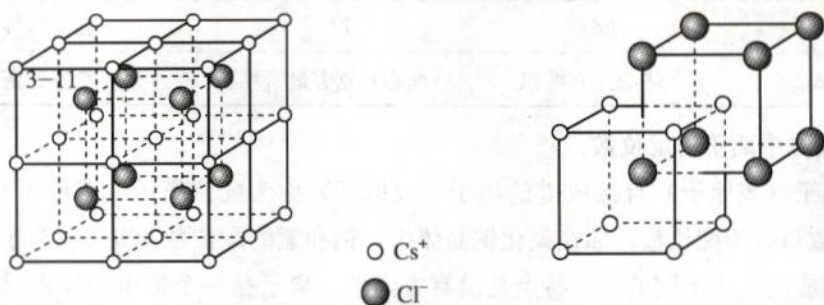


图 3-15 CsCl 型晶体结构

(3) ZnS 型

ZnS 型离子晶体中，阴离子和阳离子的排列类似 NaCl 型，但相互穿插的位置不同，使阴、阳离子的配位数不是 6，而是 4。常见的 ZnS 型离子晶体有硫化锌、碘化银、氧化铍的晶体等。

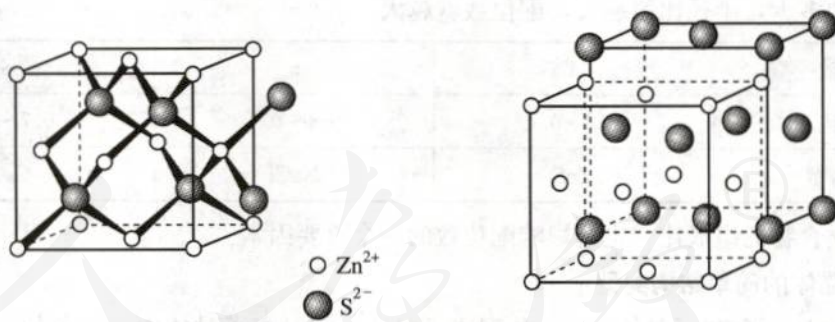


图 3-16 ZnS 型晶体结构

9. 影响离子晶体结构的因素

20 世纪 40 年代，瑞士地球化学家 Goldschmidt 提出结晶化学定律，指出离子晶体的结构由离子的半径比、电荷比和离子极化三个因素决定。

半径比决定结构最容易理解，如果我们把离子晶体看作大离子（经常是阴离子）堆积，小离子（经常是阳离子）填隙（填入堆积离子之间的空隙中），填隙的离子不能太小，也不能太大，否则晶体就不会稳定，会崩溃，可见正负离子的半径一定需要在一个比例范围内离子晶体才能稳定存在。同样，由于堆积离子形成的空隙经常不止一种，如立方面心堆积有两种



空隙——八面体空隙（配位数为6）和四面体空隙（配位数为4），八面体空隙大，四面体空隙小，若填隙离子的半径为堆积离子的半径的0.4~0.7之间，填隙离子可填入八面体空隙，若填隙离子的半径为堆积离子的0.2~0.4之间，填隙离子将填入四面体空隙。这正是NaCl和ZnS两种晶体不同的原因。

电荷比不同，化学式的通式就不同，晶体结构自然就不会相同，例如，NaCl和CaCl₂；ZnS和CaF₂晶体结构自然不同，而且，阳离子和阴离子的电荷比为1:1时，阳离子和阴离子的配位数相等，而电荷比为1:2时，阳离子和阴离子的配位数不会相等，例如CaF₂中，钙离子的配位数为8而氟离子的配位数为4。

Goldschmidt提出了离子极化的概念，并用以解释为什么有的晶体的结构不同于相同化学式通式的其他晶体。例如，CdI₂晶体是一种层状晶体，更像Cd(OH)₂而不像CaCl₂。用“离子极化”概念来解释，碘离子个儿大，容易受阳离子的电场作用（诱导）而变成椭球状的，不再维持理想模型中的球形，因此CdI₂晶体就更像Cd(OH)₂晶体了。离子极化的后果也可归结为离子键向共价键过渡了，离子键的无方向性向共价键的方向性转化了，结果，离子晶体的配位数将比纯粹用几何因素考虑小，离子之间的核间距变小，离子极化也可称为“键性因素”，它使离子晶体偏离单纯从几何因素考虑得到的标准模型。应当指出，离子极化是一种人为想象的“过程”，并不实际存在，是一种“思维模型”而不是实际过程。

10. 晶格能

离子晶体中离子间的化学作用力并不限于一对正、负离子之间，而是遍及所有离子之间。以氯化钠晶体为例，设钠离子与氯离子的最短核间距为 d ，以1个钠离子为中心，它与周围距离 d 的6个氯离子相互吸引，与相距 $\sqrt{2}d$ 的12个钠离子相互排斥，又与相距 $\sqrt{3}d$ 的8个氯离子相互吸引……整个离子晶体中离子之间的静电作用力是所有这些离子的静电吸引力和排斥力的总和，由此形成晶格能（lattice energy，又称“点阵能”）的概念。晶格能（ U ）是指将1摩离子晶体里的正负离子（克服晶体中的静电引力）完全气化而远离所需要吸收的能量（数符为+）。例如：



表3-3给出了某些离子晶体的晶格能。从表中的数据可见，晶格能的大小与离子晶体中离子电荷、离子间核间距等因素有关。此外，晶格能也与离子晶体中离子的排列方式（结构类型）有关，（如CsCl与NaCl、CaO与Na₂O的结构类型不同），将影响其晶格能的大小。

表3-3 某些离子晶体的晶格能以及晶体中的离子电荷、核间距、晶体的熔点、硬度

AB型 离子晶体	离子电荷	最短核间距/pm	晶格能/(kJ·mol ⁻¹)	熔点/℃	摩氏硬度①
NaF	1	231	923	993	3.2
NaCl	1	282	786	801	2.5
NaBr	1	298	747	747	>2.5

① 摩氏硬度，1822年奥地利矿物学家F. Mohs建立的固体硬度的标度，分为10级，等级越高，硬度越大，以常见矿物的硬度划分：滑石（1）、石膏（2）、方解石（3）、萤石（4）、磷灰石（5）、正长石（6）、石英（7）、黄晶（8）、刚玉（9）、金刚石（10），硬度大的固体可以在硬度小的固体表面划出刻痕。

续表

AB型 离子晶体	离子电荷	最短核间距/pm	晶格能/(kJ·mol ⁻¹)	熔点/℃	摩氏硬度
NaI	1	323	704	661	>2.5
MgO	2	210	3 791	2 852	6.5
CaO	2	240	3 401	2 614	4.5
SrO	2	257	3 223	2 430	3.5
BaO	2	256	3 054	1 918	3.3

晶格能越大,表明离子晶体中的离子键越稳定。一般而言,晶格能越高,离子晶体的熔点越高、硬度越大。晶格能大小还影响着离子晶体在水中的溶解度、溶解热等性质。不过,需要提醒注意的是,离子晶体在水中的溶解度与溶解热不但与晶体中离子克服晶格能进入水中吸收的能量有关,还与进入水中的离子发生水化放出的能量(水化热)有关。

晶格能不能直接测定,需用实验方法或理论方法估算,获得晶格能的方法很多,常见的方法有:

波恩-哈伯循环(Born-Haber cycle):把离子晶体中的离子变成气态离子的过程分解为若干过程之和,例如:



过程 a 的能量变化 $E(\text{a})$ 等于由单质化合成离子晶体的生成热的负值;过程 b 的能量变化 $E(\text{b})$ 为 1 摩尔金属钠气化吸收的能量(升华热)与 0.5 摩尔氯分子的解离能之和;过程 c 的能量变化 $E(\text{c})$ 为金属钠的电离能与氯原子的电子亲和能之和;晶格能是这些能量项的加和: $U = \{E(\text{a}) + E(\text{b}) + E(\text{c})\}$ 。由于以上各能项均可用实验方法测定,故这种由波恩和哈伯设计的热化学循环可以估算出许多离子晶体的晶格能。值得指出的是,在这些能项中,只有氯原子获得电子变为负离子(电子亲和能)是放热的(数符为一),其他各项均是吸热的(数符为+),所以加和得到的晶格能的数符为+。若经计算得出某离子晶体的晶格能为负值,意味着这种离子晶体不可能生成。